

---

# **MASTERARBEIT**

---

Herr B. Sc.  
**Matthias Frank**

**Untersuchung der Ablations-  
dynamik dünner Metallschich-  
ten durch ultrakurz gepulste  
Laserstrahlung**

Mittweida, 2017



# **MASTERARBEIT**

---

## **Untersuchung der Ablations- dynamik dünner Metallschich- ten durch ultrakurzgepulste Laserstrahlung**

Autor:  
**Herr B. Sc.**

**Matthias Frank**

Studiengang:  
**Physikalische Technik**

Seminargruppe:  
**LT14w1-M**

Erstprüfer:  
**Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Horn**

Zweitprüfer:  
**Markus Olbrich M. Sc.**

Einreichung:  
**Mittweida, 27.04.2017**

Verteidigung/Bewertung:  
**Mittweida, 2017**

# **MASTER THESIS**

---

## **Investigations on ablation dynamics of thin metal films using ultrafast laser radiation**

author:

**Mr. B. Sc.**

**Matthias Frank**

course of studies:

**Lasertechnik**

seminar group:

**LT14w1-M**

first examiner:

**Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Horn**

second examiner:

**Markus Olbrich M. Sc.**

submission:

**Mittweida, 27.04.2017**

defence/ evaluation:

**Mittweida, 2017**



## **Bibliografische Beschreibung:**

Frank, Matthias:

Untersuchung der Ablationsdynamik dünner Metallschichten durch ultrakurzgepulste Laserstrahlung - 2017 - X, 82, 0 S.

Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Ingenieurwissenschaften, Masterarbeit, 2017

## **Referat:**

In dieser Arbeit wird die Absorption von ultrakurz gepulster Laserstrahlung in Goldschichten und deren anschließende Wärmeausbreitung im Material untersucht. Dazu werden Simulationen mit COMSOL Multiphysics basierend auf dem Zwei-Temperatur-Modell durchgeführt, wobei die Modelle der mittleren Stoßzeit der Elektronen, die Wärmekapazität der Elektronen, die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen sowie Ansätze zur Temperaturabhängigkeit der dielektrische Funktion verschiedener Autoren untereinander verglichen werden. Zum Vergleich der simulierten mit den experimentellen Ergebnissen wurde ein Pump-Probe Aufbau realisiert, welcher die Messung der zeitlichen Änderung des Reflexionsgrades durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung ermöglicht.

# Inhalt

<b>Inhalt</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik</b>	<b>3</b>
<b>3 Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung</b>	<b>6</b>
3.1 Dielektrische Funktion	6
3.2 Absorption von Photonen	9
3.3 Ballistischer Elektronen Transport	10
3.4 Zwei-Temperatur Model	13
3.5 Materialeigenschaften	14
3.5.1 Volumetrische Wärmekapazität der Elektronen	14
3.5.2 Wärmeleitfähigkeit der Elektronen	16
3.5.3 Kopplungsfaktor	18
3.5.4 Volumetrische Wärmekapazität der Phononen	20
3.5.5 Modelle für die dielektrische Funktion von Gold	20
3.6 Ablationsprozesse	21
<b>4 Experimenteller Aufbau</b>	<b>26</b>
4.1 Pump-Probe-Reflektometrie	26
4.2 Versuchsaufbau	28
4.3 Charakterisierung der Probe	30
<b>5 Modellierung</b>	<b>31</b>
5.1 Die Finite-Elemente-Methode	31
5.2 Verifizierung der Simulation mit COMSOL	31
5.3 Vergleich verschiedener Modelle für die Wärmeleitung	34
5.4 Ergebnisse der Modellierung	47

---

<b>6</b>	<b>Experimente .....</b>	<b>50</b>
6.1	<i>Schwellfluenz von Gold.....</i>	<i>50</i>
6.2	<i>Messung des transienten Reflexionsgrades.....</i>	<i>54</i>
6.3	<i>Charakterisierung der erzeugten Strukturen.....</i>	<i>60</i>
6.3.1	Low-Fluenz Regime .....	60
6.3.2	High-Fluenz Regime .....	63
<b>7</b>	<b>Vergleich der Simulation mit dem Experiment .....</b>	<b>65</b>
7.1	<i>Veränderung des Reflexionsgrades .....</i>	<i>65</i>
7.2	<i>Diskussion der dielektrischen Funktion .....</i>	<i>67</i>
7.3	<i>Einordnung der Temperaturen aus den Simulationen .....</i>	<i>70</i>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>75</b>
<b>9</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>79</b>

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2-1:</b> Brechungsindex und Extinktionskoeffizient ermittelt von verschiedenen Autoren [18–23] für Gold bei $\lambda = 515 \text{ nm}$ und $800 \text{ nm}$ , das entspricht der Wellenlänge von Probe- und Pump-Laserstrahlung dieser Arbeit.....	5
<b>Abbildung 3-1:</b> Fermi-Dirac-Verteilung von Gold für verschiedene Temperaturen. Mit steigender Temperatur werden Elektronen von Zuständen unterhalb der Fermienergie in Zustände größer der Fermienergie angeregt.....	11
<b>Abbildung 3-2:</b> Zeitunterschied zwischen dem Einsetzen der Änderung des Reflexionsgrades an der Vorder- und Rückseite des Filmes in Abhängigkeit von der Filmdicke einer einkristallinen Goldschicht. Der lineare Anstieg der Messwerte lässt auf eine ungehinderte, nicht diffusionsbestimmte Bewegung der Elektronen schlussfolgern. (nach [33]) .....	11
<b>Abbildung 3-3:</b> Einsetzen der Änderung des Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Filmdicke einer einkristallinen Goldschicht. Der lineare Anstieg der Messwerte lässt auf eine ungehinderte, nicht diffusionsbestimmte Bewegung der Elektronen schlussfolgern. (nach [33]).....	12
<b>Abbildung 3-4:</b> Wärmekapazität der Elektronen von Gold nach den Modellen von Lin, Sommerfeld und Chen. Das Modell von Chen ist darauf ausgelegt, den Fehler beim Sommerfeld-Modell für hohe Temperaturen zu korrigieren. Die Kurve nach Lin ergibt sich über Berechnungen aus der Dichtefunktionaltheorie. Sowohl bei Lin als auch bei Chen ändert sich die Wärmekapazität bei hohen Temperaturen nur noch gering. ....	15
<b>Abbildung 3-5:</b> Wärmeleitfähigkeit der Elektronen nach verschiedenen Modellen in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. Da bei Wang, Dold und Olbrich die Wärmeleitfähigkeit aus der Wärmekapazität der Elektronen berechnet wird, wurden die Modelle je über die Modelle aus dem vorherigen Kapitel berechnet. Für $A_e$ wurde $1,2 \cdot 10^7 \frac{1}{\text{K}^2 \text{s}}$ , für $B_{ph}$ $1,23 \cdot 10^{-11} \frac{1}{\text{K s}}$ und für $T_{ph}$ $3243 \text{ K}$ angenommen [10]. Die Wärmekapazitäten der Elektronen unterscheiden sich um bis zu zwei Größenordnungen, das ist eine sehr hohe Abweichung.....	18
<b>Abbildung 3-6:</b> Elektronen-Phononen Kopplungskonstante in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. (nach [14]).....	19

<b>Abbildung 3-7:</b> Kopplungszeiten für die Modelle der Wärmekapazität der Elektronen nach Lin, Chen und Sommerfeld, siehe Kapitel 3.5.1, in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. ....	19
<b>Abbildung 3-8:</b> Phasendiagramm von Gold mit der Spinodalen $sp$ , der Binodalen $bn$ , dem kritischen Punkt $CP$ , den drei Aggregatzuständen fest $s$ , flüssig $l$ und gasförmig $g$ , den drei metastabilen Aggregatzuständen fest ( $s$ ), flüssig ( $l$ ) und gasförmig ( $g$ ), den zwei Zonen der koexistierenden Phasen flüssig und gasförmig $l+g$ und fest und flüssig $s+l$ und den metastabilen Zustand der koexistierenden Phasen fest und flüssig ( $s+l$ ). Die rote Linie zeigt den Verlauf der Phasenexplosion und die blaue Linie den Verlauf der critical point phase separation. (nach [46, 47]).....	23
<b>Abbildung 4-1:</b> Prinzipieller Pump-Probe-Aufbau.....	27
<b>Abbildung 4-2:</b> Experimenteller Pump-Probe Aufbau: Der Laser (1) emittiert ultrakurz gepulste Laserstrahlung, welche anschließend im Strahlteiler (2) in Pump- und Probe-Strahlung aufgeteilt wird. Die Pump-Strahlung durchläuft die Verzögerungsstrecke (3) und wird anschließend über eine Linse mit $f = 150$ mm (4) auf die Probe (5) fokussiert. Die Probe-Strahlung wird im OPA (6) frequenzkonvertiert und über 3 Linsen anschließend so geformt, dass er die Probe (5) ausleuchtet. Dabei passiert er ein Lambda-Halbe-Plättchen (7) und einen Polarisator (8), welche die genaue Einstellung der Polarisierung und Leistung auf der Probe ermöglichen. Die von der Probe reflektierte Probe-Strahlung wird mit einem Objektiv (9) und einer Tubuslinse (10) auf der CCD-Kamera (11) abgebildet. Der Bandpassfilter erlaubt die Trennung von Pump- und Probe-Strahlung. ....	28
<b>Abbildung 4-3:</b> Normalisierte Intensität und Phasenverteilung der Laserstrahlung in Abhängigkeit von der Zeit, Messung mittels GRENOUILLE. Eine gleichmäßige Phasenverteilung deutet auf eine kleinstmögliche Pulsdauer hin.....	29
<b>Abbildung 4-4:</b> Links: Intensitätsverteilung der Pump-Strahlung. Rechts: Intensitätsverteilung der Probe-Strahlung. ....	30
<b>Abbildung 5-1:</b> Links: Simulierter Reflexionsgrad am Ort $z = 0$ . Rechts: Simulierter Verlauf von Absorptionskoeffizient am Ort $z = 0$ . Die maximale Intensität erreicht die Laserstrahlung bei $t = 0$ . ....	32
<b>Abbildung 5-2:</b> Elektronen- und Phononentemperatur, $T_e$ und $T_{ph}$ , in Abhängigkeit von der Zeit und von der Simulation. ....	33

<b>Abbildung 5-3:</b> Schmelzgeschwindigkeit (links) und Schmelztiefe (rechts) in Abhängigkeit von der Zeit. Die Simulation mit COMSOL Multiphysics besitzt stärkere Gradienten als die aus [10], das liegt an der reduzierten Phasenumwandlungsgeschwindigkeit in [10]. .....	34
<b>Abbildung 5-4:</b> Wärmekapazität der Elektronen in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Simulation a) besitzt eine durchweg größere Wärmekapazität der Elektronen als Simulation b). .....	35
<b>Abbildung 5-5:</b> Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und b). .....	36
<b>Abbildung 5-6:</b> Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und b)....	37
<b>Abbildung 5-7:</b> Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei $t = 50$ ps. Vergleich der Simulationen a) und b). .....	37
<b>Abbildung 5-8:</b> Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und c). .....	38
<b>Abbildung 5-9:</b> Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Simulationen a) und c) gleichen sich stark, sodass sich die Verläufe gegenseitig überdecken. ....	38
<b>Abbildung 5-10:</b> Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und c)....	39
<b>Abbildung 5-11:</b> Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei $t = 50$ ps. Vergleich der Simulationen a) und c).....	40
<b>Abbildung 5-12:</b> Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und d).....	40
<b>Abbildung 5-13:</b> Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und d)....	41
<b>Abbildung 5-14:</b> Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und d)....	42
<b>Abbildung 5-15:</b> Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei $t = 50$ ps. Vergleich der Simulationen a) und d). ....	42

- Abbildung 5-16:** Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen c) und e).... 43
- Abbildung 5-17:** Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen e) und f). ... 44
- Abbildung 5-18:** Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen e) und f). ... 44
- Abbildung 5-19:** Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei  $t = 50$  ps. Vergleich der Simulationen e) und f). ..... 45
- Abbildung 5-20:** Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen f) und g)..... 45
- Abbildung 5-21:** Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen f) und g). ... 46
- Abbildung 5-22:** Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen f) und g). ... 46
- Abbildung 5-23:** Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei  $t = 50$  ps. Vergleich der Simulationen f) und g). ..... 47
- Abbildung 5-24:** Phononentemperatur in Abhängigkeit von Zeit und Simulation am Ort  $z = 0$ .  $T_S$  stellt die Schmelztemperatur und  $T_V$  die Verdampfungstemperatur dar. Der größte Unterschied besteht zwischen den Modellen für die dielektrische Funktion, a) - e) nach Vial und f) und g) nach Olbrich. .... 48
- Abbildung 5-25:** Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Simulation zur Zeit  $t = 50$  ps.  $T_S$  stellt die Schmelztemperatur und  $T_V$  die Verdampfungstemperatur dar. Der größte Unterschied besteht zwischen den Modellen für die dielektrische Funktion, a) - e) nach Vial und f) und g) nach Olbrich. .... 48
- Abbildung 6-1:** Gemessener Durchmesserquadrat der Ablationsstrukturen auf Gold nach Einzelpulsbestrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm und einer Pulsdauer von  $\tau_H = 34$  fs. Die Messwerte für das Low- und High-Fluenz Regime werden sehr gut durch die Regressionsfunktion wieder gegeben. Die Strukturen sind in Kapitel 6.3 dargestellt. 51

- Abbildung 6-2:** Schwellfluenzen von Gold aus Tabelle 6-1 in Abhängigkeit von der Wellenlänge (links) und der Pulsdauer (rechts). Die in dieser Arbeit ermittelte Schwellfluenz ist als ausgefüllter Kreis dargestellt..... 53
- Abbildung 6-3:** Relative Änderung des Reflexionsgrades von parallel polarisierter Laser-Strahlung ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) an Gold nach der Anregung mit Pump-Strahlung ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). Mit steigender Fluenz verringert sich der Reflexionsgrad. Die blau-graue Fläche um die Messwerte entspricht der Standardabweichung. .... 54
- Abbildung 6-4:** Maximale relative Änderung des Reflexionsgrades der Probe-Strahlung auf Gold nach der Anregung mit der Pump-Strahlung in Abhängigkeit der Photonenenergie der Probe-Strahlung. (nach [4]) ..... 56
- Abbildung 6-5:** Fermi-Dirac-Verteilung bei 0 K (links) und bei 2000 K (rechts). Ein Photon mit der Energie  $E_{\text{photon}} = 2,41 \text{ eV}$ , was einer Wellenlänge von  $\lambda = 515 \text{ nm}$  entspricht, kann bei 0 K kein Elektron vom Valenzband anregen, da kein freier Zustand im Leitungsband existiert. Durch die Fermiverbreiterung werden Zustände unterhalb der Fermienergie  $E_F$  frei und Interbandübergänge bei  $\lambda = 515 \text{ nm}$  werden möglich.  $E_v$  bezeichnet die Energie der Valenzbandkante..... 57
- Abbildung 6-6:** Links: relative Änderung des Reflexionsgrades der Probe-Strahlung auf einer  $d = 20 \text{ nm}$  dicken Goldschicht nach der Anregung mit Pump-Strahlung bei verschiedenen Photonenenergien der Probe-Strahlung. Rechts: Berechnete relative Änderung des Reflexionsgrades mit nicht-thermalisierten Elektronen. (nach [5]) ..... 58
- Abbildung 6-7:** Änderung der Elektronendichteverteilung  $\Delta\rho$  vor der Thermalisierung (durchgezogene Linie) und nach der Thermalisierung (gestrichelte Linie) des Elektronensystems. Die durchgezogene Linie wurde 20fach vergrößert. (nach [5])..... 58
- Abbildung 6-8:** Links: Berechnete relative Änderung des Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei verschiedenen Elektronentemperaturen. Rechts: Relative Änderung des Reflexionsgrades bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 515 \text{ nm}$ . (nach [4])..... 59
- Abbildung 6-9:** 3D-Darstellung der mittels Einzelpuls ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau_H = 34 \text{ fs}$ ,  $H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$ ) erzeugten Struktur in Gold. Zu erkennen ist eine gleichmäßige Tiefe der erzeugten Struktur. Das hohe Aspektverhältnis der Ränder konnte durch das Konfokalmikroskop nicht erfasst werden, deswegen werden nicht vorhandene Spitzen an den Kanten angezeigt. .... 60



- Abbildung 6-10:** Tiefenprofil der Struktur im Low-Fluenz Regime. Die durch die Laserstrahlung erzeugte Oberfläche besitzt eine gleichmäßige Tiefe. Die Überschwinger an den beiden Kanten sind Messfehler aus der Konfokalmikroskopie..... 61
- Abbildung 6-11:** REM-Mikroskopie: Mittels Einzelpuls ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau_H = 34 \text{ fs}$ ,  $H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$ ) erzeugte Struktur in Gold. .... 61
- Abbildung 6-12:** Räumliche gaußförmige Intensitätsverteilung mit  $w_0 = 14,5 \text{ }\mu\text{m}$  und Breite der Struktur. Innerhalb der erzeugten Struktur verändert sich die Intensität stark. 62
- Abbildung 6-13:** Tiefe der Ablationsstruktur im Low-Fluenz Regime in Abhängigkeit von der Fluenz der Laserstrahlung. Die Linie entspricht dem Mittelwert aus allen Messwerten. Die Tiefe ist unabhängig von der Fluenz der Laserstrahlung..... 62
- Abbildung 6-14:** 3D-Darstellung der mit einer Fluenz von  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  erzeugten Struktur. Deutlich zu erkennen ist das High-Fluenz Regime durch den tieferen Abtrag in der Mitte. Das hohe Aspektverhältnis der Kante der Goldoberfläche zum Low-Fluenz Regime konnte durch das Konfokalmikroskop nicht erfasst werden, deswegen werden nicht vorhandene Spitzen an der Kante angezeigt. .... 63
- Abbildung 6-15:** Tiefenprofil der Struktur im High-Fluenz Regime. Die durch die Laserstrahlung erzeugte Oberfläche besitzt eine gleichmäßige Tiefe. Die Überschwinger an den beiden Kanten sind Messfehler aus der Konfokalmikroskopie. .... 63
- Abbildung 6-16:** REM-Mikroskopie: Mittels Einzelpuls ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau_H = 34 \text{ fs}$ ,  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$ ) erzeugte Struktur in Gold. .... 64
- Abbildung 7-1:** Simulierte und gemessenen relative Änderung des Reflexionsgrades, bestimmt mit der Probe-Strahlung ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) unter dem Einfallswinkel  $64,3^\circ$  nach Anregung der Goldoberfläche mit Pump-Strahlung ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) bei drei Fluenzen. Keiner der simulierten Verläufe spiegelt den Verlauf der Messwerte wieder. Im untersten Diagramm, bei der Fluenz  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$ , verlaufen die Simulationen a), c) und e) gleich, deswegen sind Simulationen a) und c) nicht zu sehen. .... 66
- Abbildung 7-2:** Links: Relative Änderung des Reflexionsgrades durch den Intraband-Anteil der dielektrischen Funktion über die mittlere Stoßzeit der Elektronen in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur bei  $T_{ph} = 300 \text{ K}$ , Gleichung (3.7). Rechts: Relative Änderung des Reflexionsgrades durch den Intraband-Anteil der dielektrischen

---

Funktion über die Elektronendichte in Abhängigkeit von der Phononentemperatur bei $T_e = 300$ K, Gleichung (3.7).....	68
<b>Abbildung 7-3:</b> Auswirkung der Pump-Strahlung auf die Elektronendichte nahe der Oberfläche. ....	69
<b>Abbildung 7-4:</b> Maximale Elektronentemperatur in Abhängigkeit von Fluenz und Simulation. Zusätzlich eingezeichnet wurde die Elektronentemperatur aus [10]. ....	72

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 4-1:</b> Länge und Gruppengeschwindigkeitsdispersion der verwendeten optischen Elemente. ....	29
<b>Tabelle 5-1:</b> Maximalen Elektronen- und Phononentemperatur, $T_{e,max}$ und $T_{ph,max}$ , aus Quelle [10], 1D und 2D-axialsymmetrischer Simulation.....	33
<b>Tabelle 5-2:</b> Verwendete Modelle in den 7 Simulationen a) bis g). Jede Simulation wurde für 3 Fluenzen (1 J/cm <sup>2</sup> ; 2 J/cm <sup>2</sup> ; 7 J/cm <sup>2</sup> ) durchgeführt. Dargestellt sind die Autoren, die dazugehörige Quelle und die Gleichungen, über welche die Modelle berechnet werden.	35
<b>Tabelle 6-1:</b> Für Gold ermittelte Schwellfluenzen.....	52
<b>Tabelle 7-1:</b> Maximale Elektronen- und Phononentemperaturen aus den Simulationen a) bis g).....	70
<b>Tabelle 7-2:</b> Maximal Temperaturen aus Simulationen anderer Autoren. Die angepasste Fluenz entspricht der Fluenz multipliziert mit dem Faktor $R_{\text{anderer Autor}}/R_{800 \text{ nm}}$ .....	71
<b>Tabelle 7-3:</b> Literaturwerte für die kritische Temperatur $T_{kr}$ und den kritischen Druck $P_{kr}$ von Gold. (Tabelle nach [67]).....	73

# 1 Einleitung

Ultrakurz gepulste Laserstrahlung wird zum Beispiel zur Mikrostrukturierung von Metallen verwendet. Die Pulsenergie wird dabei innerhalb weniger Femtosekunden, bestimmt durch die Pulsdauer, auf einen Bereich einiger Quadratmikrometer, gegeben durch den Fokusradius, ins Material eingebracht. Trotz der zahlreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen der letzten Jahre, sind die bei der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung stattfindenden Prozesse, sowie die dadurch hervorgerufenen Folgeprozesse, noch nicht vollständig verstanden. Um dieses fehlende Verständnis zu gewinnen, muss ein Versuchsaufbau realisiert werden, der eine hohe zeitliche Auflösung im Bereich der Pulsdauer der Laserstrahlung ermöglicht, da die Effekte, welche bei der Absorption der Laserstrahlung berücksichtigt werden müssen, ebenfalls im Femtosekundenbereich stattfinden. Da selbst schnelle Photodioden aufgrund ihrer Anstiegszeit von wenigen Pikosekunden die geforderte zeitliche Auflösung nicht erfüllen, kann zum Beispiel die Laserstrahlung selbst zur Detektion verwendet werden.

In dieser Arbeit wird die Pump-Probe-Methode verwendet, bei der die Laserstrahlung durch einen Strahlteiler in Pump-Laserstrahlung und Probe-Laserstrahlung geteilt wird. Mit einer Verzögerungsstrecke können beide Pulse dann beliebig zeitlich zueinander verzögert werden. Die Pump-Laserstrahlung wird zur Anregung des Materials verwendet, d. h. die von der Pump-Laserstrahlung absorbierte Energie bewirkt, abhängig von der Fluenz  $H$ , eine Erwärmung und Phasenänderung des Materials, was wiederum eine Änderung des Reflexionsgrades des Materials hervorruft. Die Änderung des Reflexionsgrades wird über die Reflexion der Probe-Laserstrahlung an der Probe gemessen. Die Probe-Laserstrahlung wird unter einem Einfallswinkel auf die Probe gestrahlt, unter Annahme einer gerichteten Reflexion an der Probe reflektiert, und anschließend durch ein optisches System auf einem CCD-Chip abgebildet, wodurch die orts aufgelöste Bestimmung des Reflexionsgrades, bei einer definierten Verzögerung von Pump- und Probe-Laserstrahlung, möglich ist. Durch die systematische Wiederholung der Bestrahlung der Probe mit Pump- und Probe-Laserstrahlung zu verschiedenen zeitlichen Verzögerungen der beiden Pulse zueinander, wird die Änderung des Reflexionsgrades zusätzlich zeitlich bestimmt. In dieser Arbeit wird die zeitliche Änderung des Reflexionsgrades durch die Pump-Laserstrahlung von Gold bei drei verschiedenen Fluenzen gemessen und mit den Arbeiten anderer Autoren, sowie den Ergebnissen einer numerischen Simulation auf Basis des Zwei-Temperatur Modells (TTM) unter Einbeziehung verschiedener Modelle zur Beschreibung der thermophysikalischen und optischen Eigenschaften, verglichen. Da die Simulation der Wärmeausbreitung lediglich eindimensional erfolgt, fand die Messung der Reflexionsgradänderung trotz orts aufgelöster Messungen nur am Ort höchster Fluenz statt.

Der Vorgang des Energieeintrages der Laserstrahlung in Metall muss theoretisch beschrieben werden, um diesen Prozess zu simulieren. Photonen im sichtbaren Wellenlängenbereich werden von den Elektronen im Festkörper absorbiert und geben ihre Energie über Stöße mit Phononen an diese ab. Diese Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Phononensystem findet bei Metallen im Bereich weniger Pikosekunden statt. Da die betrachteten Pulsdauern jedoch im Femtosekundenbereich liegen, kann nicht von einem Gleichgewicht beider Systeme ausgegangen werden und die Diffusion der aufgenommenen Energie muss im Elektronen- und Phononensystem getrennt betrachtet werden, was durch Zuordnung einer Temperatur für das Elektronen- und Phononensystem  $T_e$  und  $T_{ph}$  im Zwei-Temperatur-Modell gegeben ist. Zur Beschreibung der im TTM enthaltenen thermophysikalischen Eigenschaften, wie die Wärmekapazität des Elektronensystems, die Wärmeleitfähigkeit des Elektronensystems oder der Elektronen-Phononen-Kopplung, existieren Modelle verschiedener Autoren. In dieser Arbeit werden diese Modelle in numerischen Simulationen, welche die Einkopplung von Laserstrahlung in Gold und die darauffolgende Wärmeausbreitung im Elektronen- und Phononensystem beinhalten, untereinander kombiniert. Diese Simulationen werden hinsichtlich verschiedener Parameter, wie zum Beispiel Temperatur und Reflexionsgrad, untereinander verglichen.

Im Experiment werden Strukturen im Low- und High-Fluenz Regime an der Oberfläche einer Goldschicht erzeugt und anschließend charakterisiert. Diese sollen hinsichtlich erreichter maximaler Temperaturen mit der Theorie des Abtragsprozesses von ultrakurz gepulster Laserstrahlung verglichen werden. Weiterhin wird ein Pump-Probe-Aufbau realisiert, welcher die Reflexionsgradänderung aus den Simulationen mit Reflektometriemessungen bestätigen soll.

## 2 Stand der Technik

Die Grundlage zur Beschreibung der Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung in Materie wurde 1864 gelegt, als „Maxwell's wunderbare Gleichungen“ [1] veröffentlicht wurden. Mit diesen Gleichungen wurde 1900 das Drude-Modell aufgestellt [2], welches die Schwingung der quasifreien Elektronen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem Gitter beschreibt. Dieses Modell besteht bis heute und wurde mit anderen Modellen, wie dem von Lorentz 1905 [3], erweitert. Dieses Modell stellt die Grundlage zur Beschreibung der dielektrischen Funktion von Metallen dar, aus welcher sich unter anderem der Reflexionsgrad eines Materials ergibt.

Um den Reflexionsgrad experimentell zu bestimmen, sind zeitlich hochaufgelöste Messmethoden erforderlich, was durch die Verwendung von ultrakurz gepulster Laserstrahlung gegeben ist. Eine häufig verwendete Methode ist die Pump-Probe Technik, bei welcher ultrakurz gepulste Laserstrahlung mit einem Strahlteiler in Pump- und Probe-Laserstrahlung aufgeteilt wird. Die Pump-Laserstrahlung regt das Material an und verändert dadurch die Eigenschaften des Materials. Die Probe-Laserstrahlung wird auf der Probe reflektiert und mit einem Detektor gemessen. Über eine Verzögerungsstrecke können Pump- und Probe-Laserstrahlung zeitlich zueinander versetzt werden. Dadurch kann die Änderung des Reflexionsgrades der Probe durch die Pump-Laserstrahlung zeitlich gemessen werden [4, 5].

Der Reflexionsgrad wird über die Fresnelschen Formeln bestimmt und ist vom Einfallswinkel, von der Polarisation der Laserstrahlung und vom Material abhängig. Sind Einfallswinkel und Polarisationszustand der Laserstrahlung vor der Probe bekannt, kann durch Vermessung des Polarisationszustandes der Laserstrahlung nach der Reflexion auf den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n} = n + i k$  mit Hilfe eines geeigneten Modells geschlossen werden. Dieses Verfahren heißt Ellipsometrie. Die Grundlagen, die dieses Verfahren ermöglichen, sind seit über 100 Jahren bekannt, jedoch wurde Ellipsometrie erst aufgrund der Automatisierung durch Computer um ca. 1990 kommerziell nutzbar [6].

In [7] wurde der Pump-Probe Aufbau mit Ellipsometrie gekoppelt. Die Materialparameter  $n$  und  $k$  ergeben sich mit hoher zeitlicher Auflösung, da die Pulsdauer der Probe-Laserstrahlung 540 fs beträgt. Demnach kann das Verhalten des Materials unter Einwirkung von Laserstrahlung untersucht werden. Im Gegensatz zur verwendeten Laserstrahlung von [7] mit einer Pulsdauer von 540 fs, kann mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau eine theoretische zeitliche Auflösung von 35 fs bei nahezu beliebig einstellbaren Wellenlängen und Einfallswinkeln erreicht werden.

Ein Problem bei der Pump-Probe-Ellipsometrie stellt die Ausbildung von Schmelz- und Gasphasen verschiedener optischer Eigenschaften durch die Pump-Laserstrahlung dar.

Eine weitere Veränderung der optischen Eigenschaften erfolgt durch Stoßwellen und Schmelzfronten [8]. Die einzelnen Schichten müssen im Modell für die Ellipsometrie berücksichtigt werden. Für die Phasenumwandlungen existieren verschiedene theoretische Ansätze, welche unter anderem die thermische Ausdehnung oder auch die Schmelzfrontgeschwindigkeit berücksichtigen [9–12]. Die Vielzahl an existierenden Einflussfaktoren erschwert die korrekte zeitaufgelöste Bestimmung von  $n$  und  $k$  mittels Pump-Probe-Ellipsometrie. Mittels zeitaufgelöster Reflektometrie kann die Änderung des Reflexionsgrades direkt erfasst werden ohne Modelle einzusetzen. Prozesse, die den Reflexionsgrad verändern, können daher direkt zugeordnet werden. Die Zuweisung von Prozessen zu bestimmten Effekten erfolgt in der Ellipsometrie lediglich indirekt.

Die meisten Arbeiten, welche die Wechselwirkung von Laserstrahlung und Material untersuchen, verwenden das Zwei-Temperatur-Modell zur Berechnung der Temperaturverteilung innerhalb des Elektronen- und Phononensystems [12–16]. Für die optischen Konstanten sowie die Phasenumwandlung des Materials wurden viele Modelle entwickelt, zum Beispiel das Modell für die Elektronenwärmekapazität nach [13] und nach [14]. Diese Arbeit vergleicht einige dieser Modelle in einer Simulation mittels COMSOL, einem Finite-Elemente-Programm. Damit soll eine Aussage getroffen werden, wie stark die Auswirkung der einzelnen Modelle auf zum Beispiel die erreichte Maximaltemperatur oder auch die Schmelztiefe ist.

Der Vergleich der experimentellen und simulierten Ergebnisse wird durch verschiedene und vom Idealzustand abweichende thermophysikalische Eigenschaften und Oberflächenbeschaffenheiten der Probe erschwert. Oft unterscheiden sich die Proben in ihrer Kristallinität und Dichte. Schon geringe Rauheiten der Probe führen zu großen Abweichungen bei der Bestimmung der Parameter  $n$  und  $k$  durch Ellipsometrie [17]. Verschiedene Autoren geben abweichende  $n$  und  $k$  für das gleiche Material an, siehe Abbildung 2-1. Weiterhin kann das zu untersuchende Material eine Oxidschicht ausbilden, die die ellipsometrisch ermittelten Daten verfälscht. Als ein Resultat der vielen Einflüsse auf den zu bestimmenden komplexen Brechungsindex, geben verschiedene Autoren abweichende komplexe Brechungsindizes für das gleiche Material an. Eine weitere Fehlerquelle beim Vergleich von Ergebnissen stellen die selten gemachten Angaben zum räumlichen und zeitlichen Strahlprofil der Laserstrahlung dar, das vermindert die Vergleichbarkeit der Experimente.

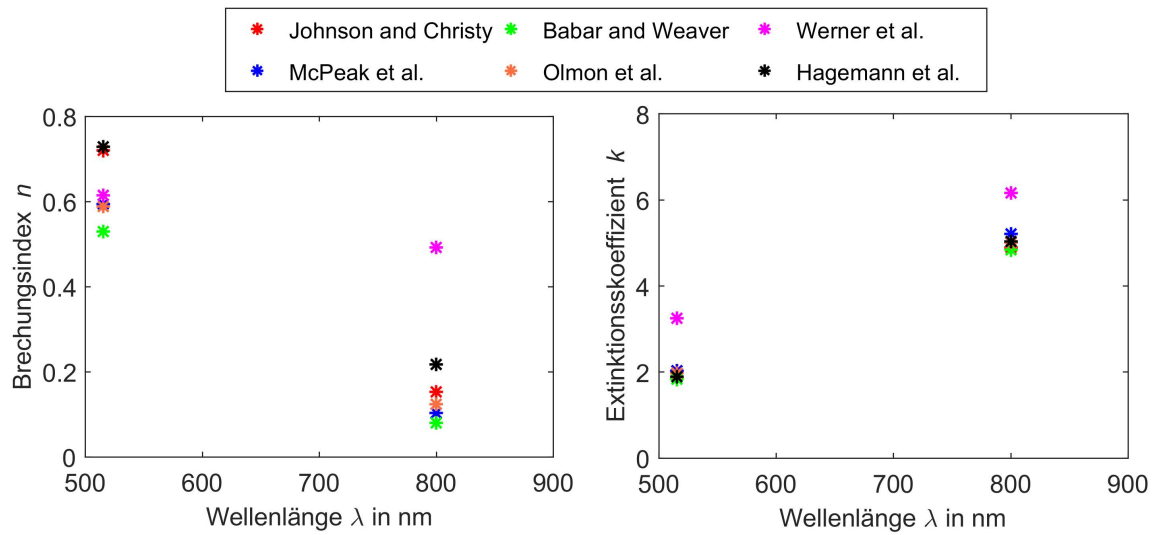


Abbildung 2-1: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient ermittelt von verschiedenen Autoren [18–23] für Gold bei  $\lambda = 515$  nm und 800 nm, das entspricht der Wellenlänge von Probe- und Pump-Laserstrahlung dieser Arbeit.



## 3 Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung

### 3.1 Dielektrische Funktion

Die elektromagnetische Kraft ist eine der vier Grundkräfte der Physik. Sie tritt unter anderem bei der Wechselwirkung zwischen Ladungen auf. Das Austauscheteilchen ist das Photon. Da das Photon auch Wellencharakter aufweist, wird dieses allgemein als elektromagnetische Welle bezeichnet. Die elektrische Flussdichte wird über

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (3.1)$$

formuliert,  $\varepsilon$  steht für die dielektrische Funktion oder auch Permittivität und  $\vec{E}$  für die elektrische Feldstärke. Demnach gibt die dielektrische Funktion das Verhältnis an, wie stark die induzierte elektrische Flussdichte einer elektrischen Feldstärke ist. Die relative dielektrische Funktion ist über

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \quad (3.2)$$

mit der Naturkonstante der dielektrischen Funktion im Vakuum  $\varepsilon_0$ , definiert. Aus Gleichung (3.1) und (3.2) ergibt sich die elektrische Flussdichte zu

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{E} (\varepsilon_r - 1) = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.3)$$

mit der Dipolmomentdichte  $\vec{P}$ . Die dielektrische Flussdichte im Medium äußert sich demnach über die Ausbildung eines elektrischen Feldes und einer Verschiebung der Ladungen im Material, der Polarisation.

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Auswirkung elektromagnetischer Strahlung mit Metallen betrachtet. Gebundene und quasifreie Elektronen können Photonen absorbieren, vergleiche Kapitel 3.2. Absorbiert ein quasifreies Elektronen aus dem Leitungsband ein Photon, verbleibt dieses dort und nimmt einen höheren Energiezustand ein. Diese Anregung eines Atoms, bei der das Atom einen energetisch höheren Zustand annimmt, heißt Intrabandübergang. Ist die Energie des Photons größer als die Bandlücke des Metalls, werden ebenfalls gebundene Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt. Das stellt einen Interbandübergang dar.  $\varepsilon_r$  ist im Allgemeinen komplex, wobei die reale Komponente  $\varepsilon_1$  von der komplexen Komponente  $\varepsilon_2$  getrennt geschrieben wird

$$\tilde{\epsilon}_r = \tilde{\epsilon}_{r,intra} + \tilde{\epsilon}_{r,inter} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (3.4)$$

wobei  $\tilde{\epsilon}_{r,intra}$  den Anteil des Intrabandüberganges und  $\tilde{\epsilon}_{r,inter}$  den Anteil des Interbandüberganges an der relativen dielektrischen Funktion darstellt.

Die Differentialgleichung

$$m_e \ddot{\vec{r}}(t) + m_e \Gamma \dot{\vec{r}}(t) + m_e \omega_0^2 \vec{r}(t) = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.5)$$

beschreibt die Wechselwirkung eines schwach gebundenen Elektrons im Metall, welches von einer elektromagnetischen Welle getrieben wird, das entspricht dem Lorentz-Drude-Modell [24]. Der erste Term beschreibt die momentane Kraft, die das Elektron besitzt, wobei  $m_e$  die effektive Masse und  $\vec{r}$  die Auslenkung des Elektrons aus seiner Ruhelage repräsentieren. Der zweite Term beschreibt die Dämpfung des Elektrons durch Stöße mit dem Gitter.  $\Gamma$  stellt die Dämpfungskonstante dar, welche antiproportional zur mittleren Stoßzeit der Elektronen  $\tau_e$  von Elektronen und Phononen ist. Der dritte Term ist die rücktreibende Kraft auf ein quasifreies Elektron und  $\omega_0$  steht für die Eigenfrequenz des rücktreibenden Oszillators. Der vierte Term stellt die Kraft durch ein harmonisch elektrisches Feld dar.  $e$  stellt die Elementarladung,  $\vec{E}_0$  die konstante Feldstärke und  $\omega$  die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Strahlung dar. Die Lösung der Differentialgleichung (3.5) ergibt die relative dielektrische Funktion [25] zu

$$\tilde{\epsilon}_r = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} + 1 = \omega_p^2 \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} + 1 \quad (3.6)$$

wobei  $\omega_p$  der Plasmafrequenz entspricht  $\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$ . Die Elektronendichte  $n_e$  stellt Elektronen pro Volumen dar, welche alle über die Gleichung (3.5) gekoppelt sind. Um den Intrabandübergang bei freien Elektronen zu beschreiben, fällt die Eigenfrequenz des Oszillators, mit der das Elektron an das Atom gekoppelt ist, weg und Gleichung (3.9) ergibt sich zu [26]

$$\tilde{\epsilon}_{r,intra} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma}, \quad (3.7)$$

was das Ergebnis des Drude-Modells entspricht. Quasifreie Elektronen können über mehrere Oszillatoren gekoppelt sein, welche unterschiedlich gewichtet sind. Für die Interband Übergänge folgt für die relative dielektrische Funktion

$$\tilde{\epsilon}_{r,inter} = \sum_{j=1}^z \left( \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j} \right), \quad (3.8)$$

wobei  $z$  die Anzahl der Oszillatoren und  $f_j$  die Stärke des  $j$ -ten Oszillatoren darstellt [26]. Über den Zusammenhang

$$\tilde{n} = n + i k = \sqrt{\tilde{\epsilon}_r \cdot \mu_r} \quad (3.9)$$

kann aus der dielektrischen Funktion auf den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$  geschlossen werden.  $\mu_r$  stellt die Permeabilitätszahl dar, welche bei nicht magnetischen Materialien ungefähr 1 ist; in dieser Arbeit ist  $\mu_r = 1$ . Somit kann der Brechungsindex über

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1 \right)} \quad (3.10)$$

und der Extinktionskoeffizient über

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1 \right)} \quad (3.11)$$

berechnet werden [27]. Über die Fresnelschen Formeln kann der Reflexionsgrad von senkrecht polarisierter Strahlung über

$$R_s = \left| \frac{\tilde{n}_1 \cos \alpha - \tilde{n}_2 \cos \beta}{\tilde{n}_1 \cos \alpha + \tilde{n}_2 \cos \beta} \right|^2 \quad (3.12)$$

und der Reflexionsgrad von parallel polarisierter Strahlung über

$$R_p = \left| \frac{\tilde{n}_2 \cos \alpha - \tilde{n}_1 \cos \beta}{\tilde{n}_2 \cos \alpha + \tilde{n}_1 \cos \beta} \right|^2 \quad (3.13)$$

berechnet werden, wobei diese abhängig vom Brechungsindex des ersten Mediums  $\tilde{n}_1$ , vom Brechungsindex des zweiten Mediums  $\tilde{n}_2$ , vom Einfallswinkel  $\alpha$  und vom Reflexionswinkel  $\beta$  sind [27].

Bei genauer Beschreibung der dielektrischen Funktion kann demnach der Reflexionsgrad und der Transmissionsgrad einer elektromagnetischen Welle die mit einem Medium wechselwirkt berechnet werden. Um diese Wechselwirkung mit experimentellen Messungen in Einklang zu bringen, finden in den Arbeiten verschiedener Autoren [9, 11, 28, 29] viele Modifikationen der Theorie und somit der dielektrischen Funktion statt. Zwei Modelle für die dielektrische Funktion werden in den Simulationen in Kapitel 6 verglichen und sind in Kapitel 3.6.5 erläutert.

## 3.2 Absorption von Photonen

Wie im vorhergehenden Kapitel erklärt, wird ausschließlich die Wechselwirkung von Photonen mit Elektronen betrachtet, da der Wirkungsquerschnitt anderer Stöße bei Photonenwellenlängen unterhalb  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  zu klein ist [30]. Bei allen Wechselwirkungen gilt Energieerhaltung

$$\hbar \nu + \frac{\vec{p}_1^2}{2 m_e} = \frac{\vec{p}_2^2}{2 m_e} \quad (3.14)$$

und Impulserhaltung

$$\hbar \vec{k} + \vec{p}_1 = \vec{p}_2 \quad (3.15)$$

mit dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$ , der Frequenz des Photons  $\nu$ , dem Impuls des Elektrons vor dem Stoß  $\vec{p}_1$ , dem Impuls des Elektrons nach dem Stoß  $\vec{p}_2$ , der Elektronenmasse  $m_e$  und dem Wellenvektor des Photons  $\vec{k}$ . Diese Gleichungen sind nur unter Einbeziehung eines dritten Stoßpartners lösbar [30]. Die betrachteten Elektronen im Metall sind jedoch quasi freie Elektronen und liegen energetisch im Valenzband des Metalls. Die Fermienergie  $E_F = \frac{\hbar^2}{2 m_e} (3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}}$  befindet sich bei Metallen im Leitungsband. Die optische Anregung der quasifreien Elektronen erfolgt im Bereich um die Fermienergie, da nur oberhalb der Fermienergie freie Elektronenzustände vorliegen. Das ist die mikroskopische Erklärung des Intrabandüberganges im Drude-Modell, siehe Gleichung (3.7) [31].

Für einen Interbandübergang, welcher bei Übergangsmetallen wie zum Beispiel Gold möglich ist, muss die Energie eines Photons mindestens gleich der Energiebandlücke

zwischen Valenzband und Leitungsband sein. Ist dies der Fall, kann ein Elektron im Valenzband ein Photon absorbieren und ins Leitungsband angeregt werden.

Die Abschwächung der Strahlung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe im Material wird mit dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$H(z) = H_0 e^{-\alpha z} \quad (3.16)$$

beschrieben, mit der Fluenz  $H$ , der maximalen Fluenz an der Oberfläche bei  $z = 0$   $H_0$ , dem Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und der Tiefe im Material  $z$ . Eine weitere wichtige Größe bei der Absorption von Photonen stellt die optische Eindringtiefe  $\delta = \frac{1}{\alpha}$  dar, da diese diejenige Tiefe beschreibt, innerhalb welcher die Leistung der Strahlung auf das  $\frac{1}{e}$  fache der Ausgangsleistung abgefallen ist. Der Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  wird aus dem Extinktionskoeffizient  $k$  (vgl. Kapitel 3.1) über

$$\alpha = \frac{2 k \omega}{c_0} \quad (3.17)$$

berechnet.  $\omega$  stellt die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Strahlung und  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum dar.

### 3.3 Ballistischer Elektronen-Transport

Im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt die Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.18)$$

die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energiezustände durch Elektronen.  $E$  entspricht der Energie eines Elektronenzustandes und  $\mu$  stellt das chemische Potential dar. Bei 0 K sind alle möglichen Energiezustände der Elektronen aufgrund des Pauli-Prinzips bis zur Fermienergie  $E_F$  voll besetzt, vergleiche Abbildung 3-1, in welcher  $\mu = E_F$  gesetzt wurde. Mit steigender Temperatur können Elektronen auch Zustände oberhalb der Fermienergie einnehmen, wodurch unterhalb der Fermienergie freie Zustände entstehen. Die Erhöhung der Gesamtenergie des Systems entspricht der Energie  $k_B T$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur darstellen.

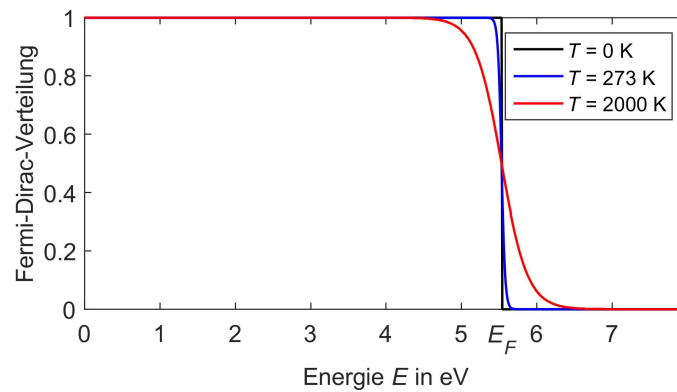


Abbildung 3-1: Fermi-Dirac-Verteilung von Gold für verschiedene Temperaturen. Mit steigender Temperatur werden Elektronen nahe  $E_F$  von Zuständen unterhalb der Fermienergie in Zustände größer der Fermienergie angeregt.

Die Zuweisung einer Temperatur zu einem System kann nur erfolgen, wenn sich dieses im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Nach der Absorption von ultrakurz gepulster Laserstrahlung befindet sich das System nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht [32], was schematisch in Abbildung 3-2 dargestellt ist. Elektronen unterhalb der Fermienergie werden mit der Photonenenergie der Laserstrahlung angeregt und besetzen höhere Energiezustände.

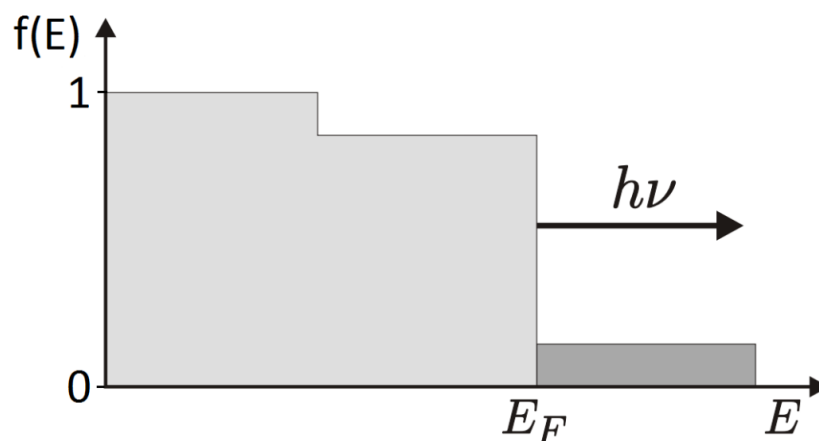


Abbildung 3-2: Schematische Fermi-Dirac-Verteilung für Elektronen nach Anregung durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung. Elektronen nahe der Fermienergie wurden mit der Energie eines Photons angeregt. Die Fermiverteilung ist nicht mehr gegeben. (nach [4])

Das Verhalten des Elektronensystems im Ungleichgewicht kann zum Beispiel durch einen Pump-Probe-Versuch untersucht werden. Dabei wird eine Metallschicht mit Pump-Strahlung angeregt. Gleichzeitig wird die Änderung des Reflexionsgrades an der Vorder- und Rückseite der Metallschicht mit jeweils einem Probe-Strahl gemessen und die zeitliche Verzögerung des Einsetzens der Änderung des Reflexionsgrades in Abhängigkeit der Filmdicke bestimmt, was in Abbildung 3-3 für einkristalline Goldschichten dargestellt ist. Bis zu einer Schichtdicke von 300 nm ist ein deutlich linearer Anstieg des Zeitunterschieds

des zwischen der Änderung des Reflexionsgrades an der Vorder- und Rückseite der Schicht zu erkennen. Dieser lässt auf eine nahezu ungehinderte Bewegung der Elektronen mit einer Geschwindigkeit von rund  $10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ , was in etwa der Fermigeschwindigkeit  $v_F = \sqrt{\frac{2 E_F}{m_e}}$  entspricht, schließen [32, 33]. Zwar bewegen sich alle Elektronen mit der Fermigeschwindigkeit, jedoch stellt sich eine Diffusionsgeschwindigkeit aufgrund der Stöße mit anderen Elektronen und Phononen ein, welche in der Größenordnung von  $10^4 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  liegt [4]. Die Elektronen, welche den Energietransport nicht über die Diffusion vollziehen, heißen ballistische Elektronen. Diese Elektronen haben eine große Geschwindigkeit und ihre Stöße mit anderen Teilchen sind vernachlässigbar.

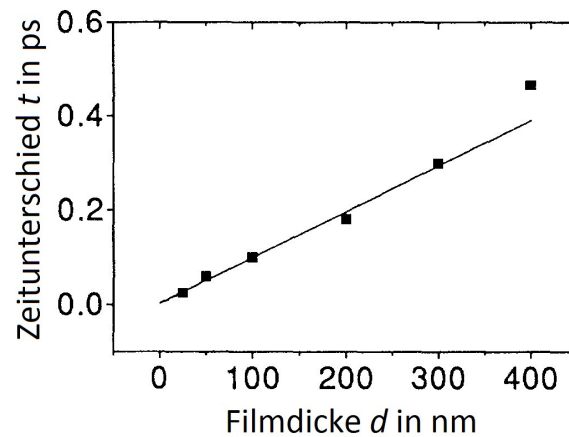


Abbildung 3-3: Zeitunterschied zwischen dem Einsetzen der Änderung des Reflexionsgrades an der Vorder- und Rückseite des Filmes in Abhängigkeit von der Filmdicke einer einkristallinen Goldschicht. Der lineare Anstieg der Messwerte lässt auf eine ungehinderte, nicht diffusionsbestimmte Bewegung der Elektronen schlussfolgern. (nach [33])

Über Elektronen-Elektronen Stöße thermalisiert das Elektronensystem, das bedeutet die Zustandsdichteverteilung der Elektronen folgt wieder der Fermi-Dirac-Verteilung und dem System kann eine Temperatur zugeordnet werden. Durch die ballistischen Elektronen treten zwei Effekte auf. Zum einen thermalisiert das Elektronensystem wesentlich schneller [5], da die hochenergetischen, ballistischen Elektronen das oberflächennahe Volumen sehr schnell verlassen. Der Energietransport ins Material erfolgt durch die ballistischen Elektronen wesentlich schneller, dadurch sinken die Maximaltemperaturen im oberflächennahen Volumen.

### 3.4 Zwei-Temperatur Modell

Das Zwei-Temperatur Modell, kurz TTM (engl. Two-Temperature-Model), betrachtet bei der Wärmeleitung das Elektronen- und das Phononensystem getrennt voneinander. Nachdem die Energie der Laserstrahlung vom Elektronensystem absorbiert wurde, bildet sich ein Temperaturgradient im Elektronensystem aus, welcher in Energiediffusion im Elektronensystem resultiert. Diese wird beschrieben mit

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (k_e \nabla T_e) - G(T_e - T_{ph}) + q_v, \quad (3.19)$$

wobei  $C_e$  die Wärmekapazität der Elektronen,  $T_e$  die Elektronentemperatur,  $t$  die Zeit,  $k_e$  die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen,  $G$  der Elektronen-Phononen-Kopplungsfaktor,  $T_{ph}$  die Phonontemperatur und  $q_v$  die Volumenwärmequelle darstellen. Aufgrund der Kopplung des Elektronensystems mit dem Phononensystem ist ebenfalls die Wärmeleitung durch die Phononen

$$C_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{ph} \nabla T_{ph}) + G(T_e - T_{ph}) \quad (3.20)$$

zu betrachten.  $C_{ph}$  repräsentiert die Wärmekapazität der Phononen und  $k_{ph}$  die Wärmeleitfähigkeit der Phononen. Da die Wärmeleitfähigkeit der Phononen wesentlich geringer ist als die der Elektronen, wird die Wärmeleitfähigkeit der Phononen in dieser Arbeit gleich null gesetzt. Die Gleichungen (3.19) und (3.20) sagen aus, dass die Energie, die räumlich diffundiert gleich der zeitlichen Energieänderung an einem Ort ist. Hinzu kommt der Kopplungsterm  $G(T_e - T_{ph})$  der den gegenseitigen Energietransfer der beiden Systeme beschreibt und die Volumenwärmequelle

$$q_v = 0,94 H_0 \frac{1 - R}{\tau_H} \alpha \exp \left[ -2,77 \left( \frac{t}{\tau_H} \right)^2 - \int_0^x \alpha dz \right] \quad (3.21)$$

mit der Fluenz der Laserstrahlung  $H_0$ , der Pulsdauer  $\tau_H$ , dem Reflexionsgrad  $R$ , dem Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und dem Ort  $z$ , welcher die Tiefe im Material darstellt [34]. Der Reflexionsgrad und der Absorptionskoeffizient ergeben sich aus der dielektrischen Funktion, siehe Kapitel 3.1. Die in den Gleichungen (3.19) und (3.20) enthaltenen thermophysikalischen Eigenschaften werden für verschiedene Modelle in Kapitel 3.5 erläutert.



## 3.5 Materialeigenschaften

### 3.5.1 Volumetrische Wärmekapazität der Elektronen

Die Wärmekapazität  $C_e$  von freien Elektronen berechnet sich über

$$C_e = \gamma \cdot T_e = \frac{\pi^2 n_e k_B}{2 T_F} T_e, \quad (3.22)$$

diese ist gültig für  $T_e < T_F$  [35].  $T_F$  steht für die Fermitemperatur,  $n_e$  für die Elektronendichte,  $k_B$  für die Boltzmannkonstante und  $\gamma$  für den Sommerfeldparameter. Die Werte für den Sommerfeldparameter wurden mit dem Modell des freien Elektronengases berechnet.

Im Modell nach **Chen** [13] wird die Wärmekapazität der Elektronen für kleine Temperaturen nach Gleichung (3.21) berechnet. Für Temperaturen größer der Fermitemperatur wird die klassische Betrachtung des freien Elektronengases verwendet, die der Regel von Dulong-Petit entspricht [35]. Im Temperatur-Bereich zwischen beiden Grenzwerten werden zwei lineare Funktionen approximiert. Dieses Modell wird in den Gleichungen

$$C_e = \begin{cases} \gamma T_e, & T_e < \frac{T_F}{\pi^2} \\ \frac{2 \gamma T_e}{3} + \frac{C'_e}{3}, & \frac{T_F}{\pi^2} \leq T_e < \frac{3 T_F}{\pi^2} \\ n_e k_B + \frac{C'_e}{3}, & \frac{3 T_F}{\pi^2} \leq T_e < T_F \\ \frac{3 n_e k_B}{2}, & T_F \leq T_e \end{cases} \quad (3.23)$$

mit

$$C'_e = \frac{\gamma T_F}{\pi^2} + \frac{\frac{3 n_e k_B}{2} - \frac{\gamma T_F}{\pi^2}}{T_F - \frac{T_F}{\pi^2}} \left( T_e - \frac{T_F}{\pi^2} \right) \quad (3.24)$$

beschrieben. Die Fermitemperatur berechnet sich dabei über

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{1}{k_B} \frac{\hbar^2 (3 \pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}}}{2 m_e} \quad (3.25)$$

und die Elektronendichte

$$n_e = N_e \frac{N_A}{V_m} \quad (3.26)$$

aus der Avogadro-Konstante  $N_A$ , dem molaren Volumen  $V_m$  und der Anzahl an freien Elektronen pro Atom  $N_e$ . Für Gold gilt  $N_e = 1$ . **Lin** [14] führte Simulationen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung der Zustandsdichte  $g$  durch und leitete aus der Zustandsdichte die Wärmekapazität der Elektronen in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur nach

$$C_e(T_e) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(E, \mu, T_e)}{\partial T_e} g(E) E dE \quad (3.27)$$

ab. Abbildung 3-4 vergleicht die drei Modelle für die Wärmekapazität der Elektronen. Die Modelle von Chen und Lin sind darauf ausgelegt, den Fehler des Sommerfeld-Modells für hohe Temperaturen zu korrigieren. Das Modell nach Chen beschreibt die Wärmekapazität der Elektronen vermutlich schlechter, da dieses auf klassischen Annahmen beruht.

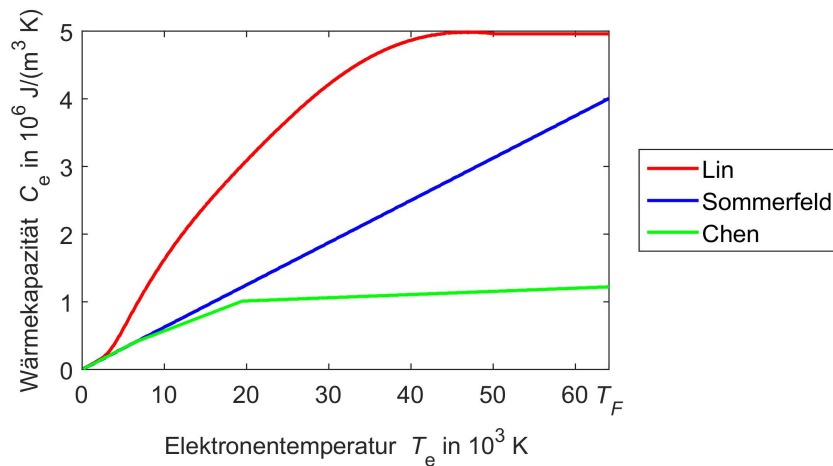


Abbildung 3-4: Wärmekapazität der Elektronen von Gold nach den Modellen von Lin, Sommerfeld und Chen. Das Modell von Chen ist darauf ausgelegt, den Fehler beim Sommerfeld-Modell für hohe Temperaturen zu korrigieren. Die Kurve nach Lin ergibt sich über Berechnungen aus der Dichtefunktionaltheorie. Sowohl bei Lin als auch bei Chen ändert sich die Wärmekapazität bei hohen Temperaturen nur noch gering.

### 3.5.2 Wärmeleitfähigkeit der Elektronen

Eine wichtige Größe zur Beschreibung der Wärmeleitung von Elektronen ist ihre Stoßfrequenz  $\nu$ . Diese gibt die Anzahl der Stöße von Elektronen mit anderen Elektronen und Phononen pro Sekunde an. Das Reziproke der Stoßfrequenz stellt die Stoßzeit  $\tau_e = \frac{1}{\nu}$  dar. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen  $k_e$  [35]

$$k_e = \frac{1}{3} \frac{C_e v^2}{v} \quad (3.28)$$

bei der  $v$  für die Geschwindigkeit der Elektronen steht. Für die Wärmekapazität der Elektronen  $C_e$  wird ein Modell des vorherigen Kapitels eingesetzt. Die Stoßfrequenz geht aus der mittleren Stoßzeit der Elektronen hervor, für welche nachfolgend drei Modelle zu Berechnung vorgestellt werden. Für Elektronentemperaturen unterhalb der Fermitemperatur kann als Geschwindigkeit der Elektronen die Fermigeschwindigkeit angenommen werden [36]. Für Elektronentemperaturen größer der Fermitemperatur liegt kein freies Elektronengas im Festkörper mehr vor, dann wird von einem heißen Plasma ausgegangen und die thermophysikalischen Eigenschaften ändern sich stark [37].

Die Stoßfrequenz der Elektronen ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie zu

$$\nu = \frac{1}{\tau_e} = \bar{v}_e n_e \frac{1}{3} = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_e}} n_e \frac{1}{3}. \quad (3.29)$$

$\bar{v}_e$  gibt die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen im Elektronengas an, vergleiche **Dold** [38]. Gleichung (3.29) ist ein einfacher Ansatz der nur Elektronen-Elektronen Stöße berücksichtigt.

Eine Erweiterung dieses Modells auf Elektronen-Phononen Stöße erfolgt über

$$\nu = \frac{1}{\tau_e} = A_e T_e^2 + B_{ph} T_{ph} \quad (3.30)$$

durch **Wang** [15].  $A_e$  und  $B_{ph}$  stellen materialabhängige Koeffizienten für Elektronen-Elektronen bzw. Elektronen-Phononen Stöße dar. Falls nicht anders ausgewiesen, wurden für Gold die Werte  $A_e = 1,2 \cdot 10^7 \frac{1}{K^2 s}$  und  $B_{ph} = 1,23 \cdot 10^{-11} \frac{1}{K s}$  verwendet [10]. **Olbrich** [29] schlägt zwei Methoden zur Berechnung der mikroskopischen Größe  $B_{ph}$  aus makroskopischen Größen vor. Die erste ist die elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_0$  [29, 39], aus welcher sich

$$B_{\text{ph},1} = \frac{e^2}{\sigma_0(T_{\text{ph}}) m_e^* T_{\text{ph}}} N_e \frac{\rho(T_{\text{ph}})}{m_A} \quad (3.31)$$

mit der effektiven Elektronenmasse  $m_e^*$ , der Dichte  $\rho$  und der Atommasse  $m_A$  ergibt. Weiterhin kann  $B_{\text{ph}}$  aus der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{th0}}$  [40] mit

$$B_{\text{ph},2} = \frac{v_F^2 C_e(T_{\text{ph}})}{3 \lambda_{\text{th0}}(T_{\text{ph}}) T_{\text{ph}}} \quad (3.32)$$

berechnet werden [29]. Voraussetzung für beide Methoden ist, dass der Anteil von  $B_{\text{ph}} T_{\text{ph}}$  wesentlich größer als der von  $A_e T_e^2$  ist und  $A_e T_e^2$  dadurch vernachlässigt werden kann. In dieser Arbeit wird ausschließlich  $B_{\text{ph},1}$  verwendet, da beide Methoden nahezu gleiche Ergebnisse liefern, die Simulationen mit  $B_{\text{ph},1}$  nicht so zeitintensiv sind und  $B_{\text{ph},1}$  unabhängig von  $C_e$  ist.

**Anisimov** [41] gibt mit

$$k_e = \chi \frac{(\zeta_e^2 + 0.16)^{\frac{5}{4}} (\zeta_e^2 + 0.44) \zeta_e}{(\zeta_e^2 + 0.092)^{\frac{1}{2}} (\zeta_e^2 + \eta \zeta_{\text{ph}})} \quad (3.33)$$

eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen vor, mit

$$\zeta_e = \frac{T_e}{T_F} \quad \text{und} \quad \zeta_{\text{ph}} = \frac{T_{\text{ph}}}{T_F} .$$

Für Gold ist  $\chi = 353 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$  und  $\eta = 0,16$ . Abbildung 3-5 vergleicht die beschriebenen Modelle in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. Exemplarisch wurde eine Phononentemperatur von 3243 K verwendet, was der Siedetemperatur von Gold entspricht.

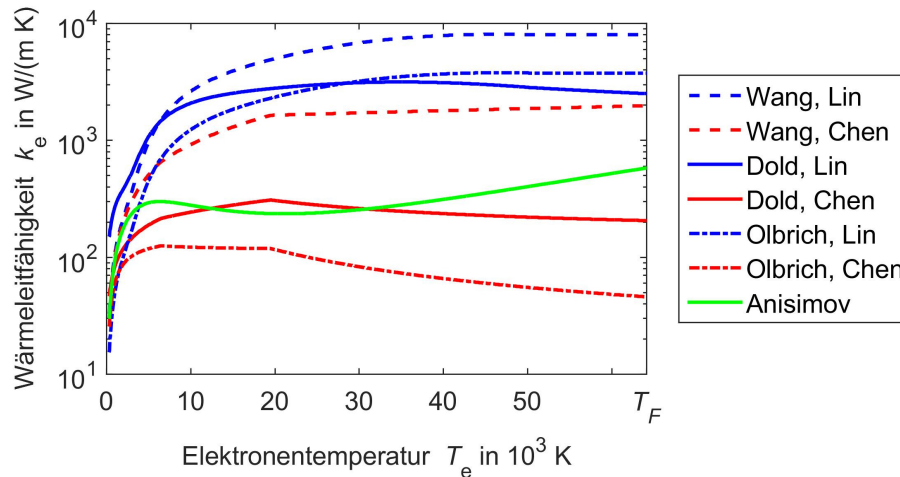


Abbildung 3-5: Wärmeleitfähigkeit der Elektronen nach verschiedenen Modellen in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. Da bei Wang, Dold und Olbrich die Wärmeleitfähigkeit aus der Wärmekapazität der Elektronen berechnet wird, wurden die Modelle je über die Modelle aus dem vorherigen Kapitel berechnet. Für  $A_e$  wurde  $1,2 \cdot 10^7 \frac{1}{\text{K}^2 \text{s}}$ , für  $B_{\text{ph}}$   $1,23 \cdot 10^{-11} \frac{1}{\text{K s}}$  und für  $T_{\text{ph}}$  3243 K angenommen [10]. Die Wärmekapazitäten der Elektronen unterscheiden sich um bis zu zwei Größenordnungen, das ist eine sehr hohe Abweichung.

### 3.5.3 Kopplungsfaktor

Wie auch die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen wird auch der Elektronen-Phononen Kopplungsfaktor  $G$  von der Stoßrate der Elektronen und Phononen bestimmt und ist von der Elektronentemperatur abhängig. Einige Arbeiten haben für den Kopplungsfaktor lediglich eine Konstante angenommen, so wurde in Quelle [42] die Kopplungskonstante über eine Approximation ermittelt, sodass experimentelle und simulierte Ergebnisse zusammenpassen. Für den Kopplungsfaktor in dieser Arbeit werden deshalb ausschließlich die über Dichtefunktionaltheorie bestimmten Werte von **Lin** [14] verwendet, da diese die geforderte Temperaturabhängigkeit enthalten, siehe Abbildung 3-6.

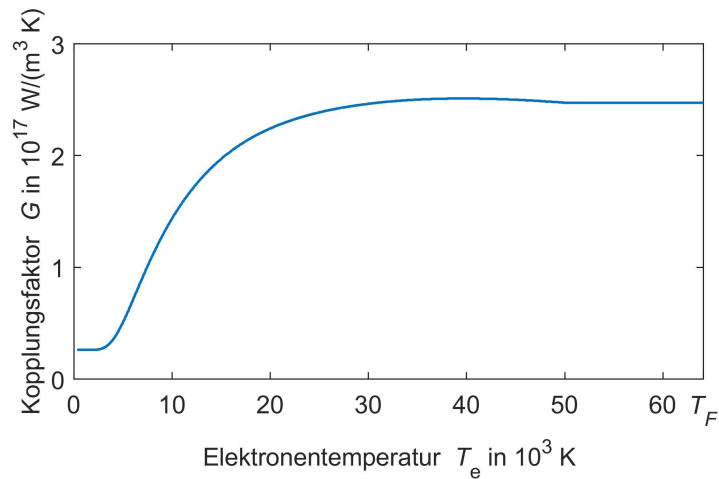


Abbildung 3-6: Elektronen-Phononen Kopplungsfaktor in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. (nach [14])

Vom Kopplungsfaktor hängt die Kopplungszeit

$$\tau_R = G^{-1} \cdot \left[ \frac{1}{C_e(T_e)} + \frac{1}{C_{ph}} \right]^{-1} \quad (3.34)$$

ab [43]. Die Kopplungszeit ist abhängig vom Modell für den Kopplungsfaktor und dem Modell der Wärmekapazitäten der Elektronen und der Phononen. Die Wärmekapazität der Phononen wird in Kapitel 3.5.4 behandelt. Die Kopplungszeit sagt aus, wann sich Elektronensystem und Phononensystem im Gleichgewicht befinden. Abbildung 3-7 zeigt die Entwicklung der Kopplungszeit für die betrachteten Modelle der Wärmekapazität der Elektronen aus Kapitel 3.5.1.

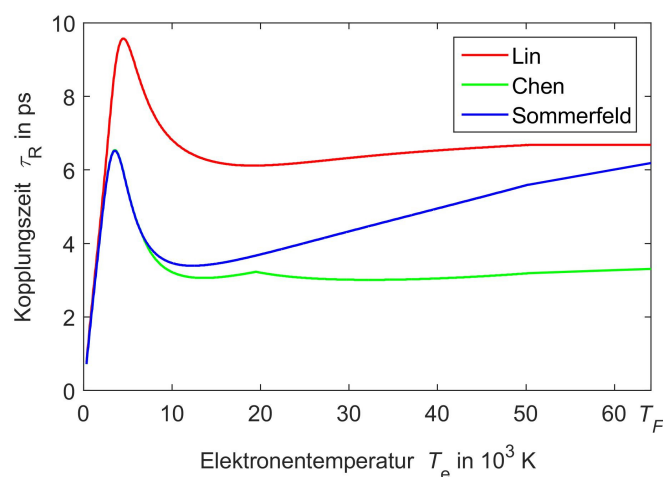


Abbildung 3-7: Kopplungszeiten für die Modelle der Wärmekapazität der Elektronen nach Lin, Chen und Sommerfeld, siehe Kapitel 3.5.1, in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur.

### 3.5.4 Volumetrische Wärmekapazität der Phononen

Die Wärmekapazität der Phononen  $c_{ph}$  wird als konstant angenommen. Die Phasenumwandlung erfolgt sprunghaft bei einer Temperatur. Das ist in einer numerischen Simulation, wie sie später durchgeführt wird, jedoch nicht umsetzbar, da die Entwicklung der Werte durch Formfunktionen beschrieben werden, welche stetig sein müssen. Die Phasenumwandlungsenthalpien werden daher über Gaußkurven in der Wärmekapazität der Phononen

$$c_{ph} = \rho \left[ c_{p0} + \frac{\Delta H_M}{\Delta T \sqrt{2} \pi} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{T_{ph} - T_M}{\Delta T} \right)^2} + \frac{\Delta H_V}{\Delta T \sqrt{2} \pi} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{T_{ph} - T_V}{\Delta T} \right)^2} \right] \quad (3.35)$$

berücksichtigt.  $\rho$  repräsentiert die Dichte des Materials,  $c_{p0}$  die Wärmekapazität bei konstantem Druck,  $\Delta H_M$  die Schmelzenthalpie,  $T_M$  die Schmelztemperatur,  $\Delta H_V$  die Verdampfungsenthalpie,  $T_V$  steht für die Verdampfungstemperatur.  $c_{p0}$  ist die konstante Wärmekapazität und beträgt  $128 \frac{J}{kg \cdot K}$ . Die Phasenumwandlung erfolgt stetig durch eine Gaußkurve, deren Breite durch  $\Delta T$  beschrieben wird [44].

### 3.5.5 Modelle für die dielektrische Funktion von Gold

Für die dielektrische Funktion werden in der Literatur verschiedene Modelle vorgeschlagen, zwei Modelle werden in dieser Arbeit verwendet. Das erste Modell für die dielektrische Funktion wird durch

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)} - \frac{f\Omega_L^2}{(\omega^2 - \Omega_L^2) + i\Gamma_L\omega} \quad (3.36)$$

beschrieben [28].  $\varepsilon_\infty$  stellt eine Konstante,  $\omega_p$  die Plasmafrequenz,  $\omega$  die Kreisfrequenz der Laserstrahlung,  $\nu$  die Stoßfrequenz der Elektronen,  $f$  einen Gewichtungsfaktor,  $\Omega_L$  die Oszillatorstärke und  $\Gamma_L$  ist die Dämpfungskonstante eines Oszillators dar. Durch eine Approximation an experimentelle Daten wurden im Bereich von 500 nm bis 1000 nm folgende Werte für Gold ermittelt:  $\varepsilon_\infty = 5,9673$  ;  $\omega_p = 1,328 \cdot 10^{16}$  Hz ;  $\Omega_L = 4,085 \cdot 10^{15}$  Hz ;  $\Gamma_L = 0,659 \cdot 10^{15}$  Hz ;  $f = 1,09$ . Die Stoßfrequenz der Elektronen  $\nu$  ist reziprok zur mittleren Stoßzeit der Elektronen. Diese wurde über Gleichung (3.30) mit  $A_e = 1,2 \cdot 10^7 \frac{1}{K^2 s}$  und  $B_{Ph} = 1,23 \cdot 10^{11} \frac{1}{K s}$  bestimmt.

Das zweite Modell für die dielektrische Funktion nutzt ebenfalls das Drude-Modell mit weiteren Oszillatoren [29]. Dieses verwendet die Abhängigkeit der mittleren Stoßzeit der Elektronen  $\tau_e$  von der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_0$  [39]. Dadurch ergibt sich die dielektrische Funktion für Intrabandübergänge zu

$$\varepsilon_{r,intra} = 1 - \frac{\sigma_0 \cdot \tau_e}{\varepsilon_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot \tau_e^2)} - i \cdot \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cdot \omega \cdot (1 + \omega^2 \cdot \tau_e^2)} \quad (3.37)$$

und die dielektrische Funktion für Interbandübergänge zu

$$\varepsilon_{r,inter} = \sum_{j=1}^N \frac{f_j \cdot \omega_p^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i \cdot \Gamma_j \cdot \omega} \quad (3.38)$$

mit der Gewichtung des Oszillators  $f_j$ , der Oszillatorfrequenz  $\omega_j$  und der Dämpfungskonstante des Oszillators  $\Gamma_j$ . Der Interbandanteil der dielektrischen Funktion wird ebenfalls durch einen Fit an experimentelle Daten ermittelt, vergleiche [29]. Die vollständige dielektrische Funktion ergibt sich nach Gleichung (3.4) durch Addition von Gleichung (3.37) und (3.38).

### 3.6 Ablationsprozesse

Im thermodynamischen Gleichgewicht stehen die Zustandsgrößen Temperatur, Druck und Dichte eines Stoffes in einem definierten Verhältnis zueinander und beschreiben die Phasen fest (s), flüssig (l) oder gasförmig (g) des Materials. Durch die sehr schnelle Erwärmung mittels ultrakurz gepulster Laserstrahlung wird das System aus dem Gleichgewicht gebracht, wodurch metastabile Zustände möglich werden. Metastabile Zustände stellen Phasen dar, die aufgrund ihrer Zustandsgrößen eigentlich eine andere Phase besitzen müssten. Das entspricht zum Beispiel einer Schmelze, die eine Temperatur deutlich über der Verdampfungstemperatur, bei gleichzeitig geringerer Dichte als im Gleichgewicht, aufweist und überhitzte Schmelze genannt wird. Die metastabilen Zustände existieren solange, wie kein äußerer Einfluss eine Störung des Gleichgewichtes bewirkt und dadurch eine Phasenumwandlung hervorruft. Tritt eine Störung auf bildet sich an dieser Störung ein Keim der neuen Phase aus. Dabei muss die kritische Keimbildungsarbeit aufgebracht werden, die die Phasenumwandlungsenthalpie und die zur Formung der Oberfläche notwendigen Oberflächenenergie beinhaltet [45]. Die Oberflächenenergie und Phasententhalpie verringern sich mit steigender Temperatur und verschwinden bei der kritischen Temperatur. Oberhalb der kritischen Temperatur kann nicht zwischen Dampf- und Schmelzphase unterschieden werden und ein superkritisches Fluid liegt vor. Dieses be-



sitzt bei geringen Dichten eher die Eigenschaften eines Gases. Bei Erhöhung der Dichte verändern sich die Eigenschaften des superkritischen Fluides zunehmend zu denen einer Flüssigkeit.

Um die kritische Keimbildungsarbeit aufzubringen, muss jeweils eine Unterkühlung oder Überhitzung erfolgen, d. h. die Temperatur muss größer oder kleiner der Sättigungstemperatur, welche durch die Schmelz- oder Verdampfungstemperatur repräsentiert wird, sein. Einzelne Keime bilden sich ab dem Über- oder Unterschreiten der Sättigungstemperatur statistisch und können sich mit anderen Keimen zusammenschließen. Erreichen die Keime nicht die kritische Keimgröße, ist der Einfluss der Oberflächenspannung zu stark und die Keime lösen sich wieder auf. Erreichen die Keime jedoch die kritische Keimgröße, wachsen diese stabil weiter und weitere Keime in deren Nähe können sich an den stabilen Keim anlagern. Die Keimbildung an der Oberfläche (heterogene Phasenumwandlung) benötigt eine geringere Keimbildungsarbeit als die Keimbildung im Material (homogene Phasenumwandlung), da sich dort die statistisch gebildeten Keime nur an die bereits vorhandene Oberfläche anlagern müssen.

Die Änderung der Zustandsgrößen wird in einem Phasendiagramm veranschaulicht, in welchem der Zusammenhang von jeweils zwei Zustandsgrößen dargestellt ist. So ist in Abbildung 3-8 der Zusammenhang zwischen Temperatur und Dichte veranschaulicht. Die Trennung der verschiedenen Phasen erfolgt durch Phasengrenzlinien. Zwei wichtige Phasengrenzlinien stellen die Binodale (bn) und die Spinodale (sp), die sich im kritischen Punkt (CP) berühren, dar. Die Binodale repräsentiert die Grenze zwischen einem stabilen Bereich oberhalb der Binodalen und einem metastabilen Bereich unterhalb der Binodalen. Die Spinodale umschließt das Gebiet, in welchem Flüssig- und Gasphase als eigenständige Phasen koexistieren. Dieser Bereich wird instabile Zone genannt und beim Eintritt in des von der Spinodalen umschlossenen Bereiches muss zwingend eine Trennung von Flüssigkeit und Gas erfolgen, wobei jedoch erst die kritische Keimgröße erreicht werden muss. Stabile Bereiche sind im Phasendiagramm immer durch die einfache Angabe des Aggregatzustandes und metastabile Bereiche durch die Angabe des Aggregatzustandes in Klammern gekennzeichnet.

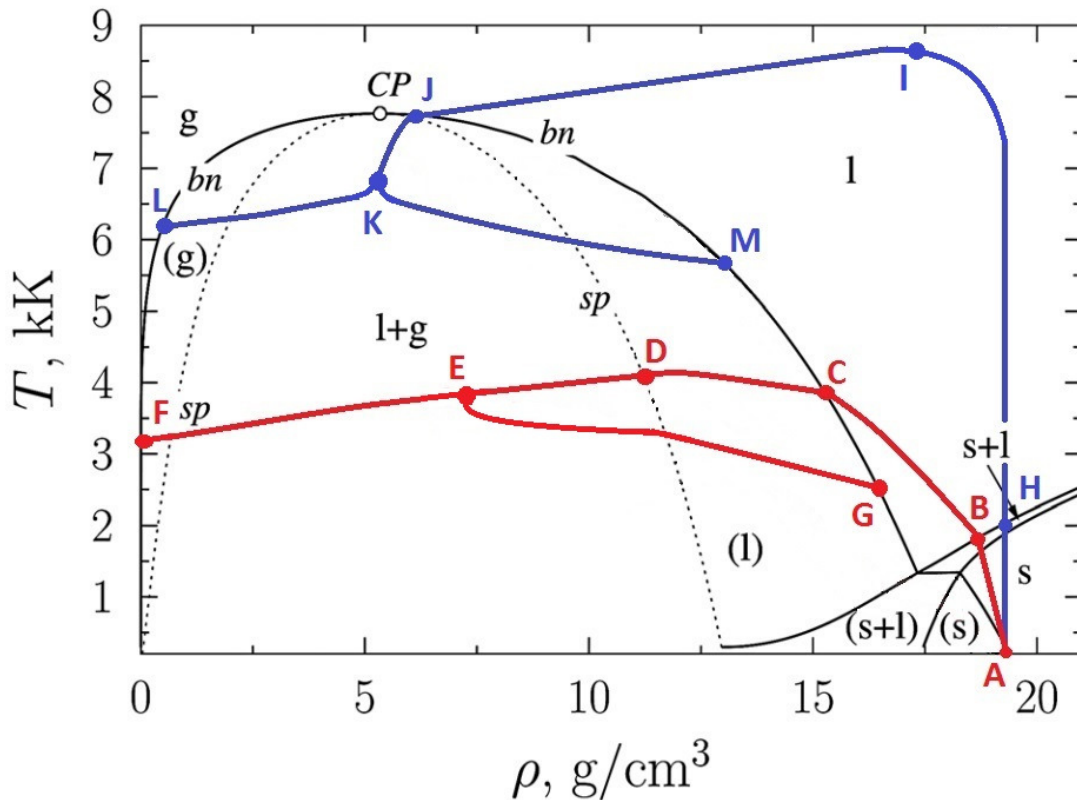


Abbildung 3-8: Phasendiagramm von Gold mit der Binodalen  $bn$ , der Spinodalen  $sp$ , dem kritischen Punkt  $CP$ , den Aggregatzuständen fest  $s$ , flüssig  $l$  und gasförmig  $g$ , den metastabilen Aggregatzuständen fest  $(s)$ , flüssig  $(l)$  und gasförmig  $(g)$ , den Zonen der koexistierenden Phasen flüssig und gasförmig  $l+g$  und fest und flüssig  $s+l$  und den metastabilen Zustand der koexistierenden Phasen fest und flüssig  $(s+l)$ . Die rote Linie zeigt den Verlauf der Phasenexplosion und die blaue Linie den Verlauf der critical point phase separation. (nach [46, 47])

Bei der Bearbeitung von Metallen mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung wurden in Abhängigkeit von der Fluenz zwei Ablationsregime ermittelt [46, 48], das Low- und das High-Fluenz Regime.

Im Low-Fluenz Regime beginnt bei niedriger Fluenz die Keimbildung der Schmelze an der Oberfläche, da im Material die benötigte Energie zur Keimbildung zu groß ist weshalb dort keine Phasenumwandlung stattfinden kann. Das wird heterogenes Schmelzen genannt und die Schmelzfront breitet sich von der Oberfläche beginnend in das Innere des Materials aus, wobei die Schmelzfront sich nicht schneller als die Schallgeschwindigkeit ausbreitet [49]. Für hohe Fluenzen ist jedoch auch homogenes Schmelzen möglich, wenn sich die feste Phase, aufgrund der begrenzten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schmelzfront, über die Schmelztemperatur erhitzt und dadurch auch die Keimbildung im Inneren des Materials ermöglicht wird. Heterogenes und homogenes Schmelzen führen in Kombination zu einer Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schmelzfront größer der Schallgeschwindigkeit. Mit der schnellen Erwärmung des Materials geht eine Expansion des Volumens einher, welche in einer Verringerung der Dichte resultiert. Das ist in Abbildung 3-8 durch die rote Kurve dargestellt, welche die Zustände der festen Phase  $s$  und der festen und

flüssigen Phase s+l durchläuft, siehe Strecke A-B. Im flüssigen Zustand l findet weiterhin eine Erhöhung der Temperatur und des Volumens statt, wodurch sich die Dichte der Schmelze verringert, siehe Strecke B-C. Bei C gelangt das Material in den Zustand der überhitzten Schmelze, das heißt, dass Material müsste bereits gasförmig sein, aber in der Schmelze tritt keine Störung auf, an welcher sich Keime bilden können. Im Punkt D kreuzt der Temperaturverlauf die Spinodale und erreicht die instabile Zone l+g, in welcher Flüssigkeit und Gas koexistieren. Wird die kritische Keimgröße im Punkt E überschritten, erfolgt eine Gasblasenbildung, welche eine viel geringere Dichte besitzen und somit wesentlich mehr Volumen einnehmen. Dadurch dehnt sich das Gemisch schlagartig aus und Material wird herausgeschleudert. Dieser Vorgang wird als Phasenexplosion bezeichnet und stellt homogenes Verdampfen in Form der spinodalen Entmischung dar [50]. Gleichzeitig findet auch heterogene Verdampfung an der Oberfläche statt, wobei die Verdampfungsrate nur etwa 1 nm in 100 ps beträgt [47]. Die Separation von Gas und Flüssigkeit ist zunächst lokal begrenzt, weitet sich jedoch auf die anderen Gebiete aus, welche sich im metastabilen Bereich befinden, da die Separation als Störung wirkt und eine Phasenumwandlung hervorgerufen wird. Weiterhin findet an den Keimen heterogenes Verdampfen statt, wobei die Explosion so schnell erfolgt, dass auch hier die durch heterogenes Verdampfen bewirkte Verdampfungsrate vernachlässigt werden kann. Gas und Flüssigkeit werden sich solange trennen, bis beide Phasen einen Zustand an der jeweiligen Binodalen einnehmen, siehe Punkt F und G.

Im High-Fluenz Regime wird der Materialabtrag durch die „critical point phase separation“, CPPS, beschrieben. Die Fluenz ist hoch genug, sodass homogenes Schmelzen im Inneren des Materials gegenüber dem heterogenen Schmelzen überwiegt. Durch das schlagartige Schmelzen kann sich das Material vorerst nicht ausdehnen und die Erwärmung im Inneren des Materials erfolgt nahezu ohne Dichteänderung, vergleiche Strecke A-H-I in Abbildung 3-8, und resultiert in einem hohen Druck. Das Material besitzt Temperaturen über der kritischen Temperatur und liegt als superkritisches Fluid vor, siehe Punkt I. Die Volumenexpansion des Materials setzt nun ein, da sich oberflächennahe Bereiche nach außen ausdehnen und keinen Gegendruck mehr aufbringen. Gleichzeitig kühlt sich das Material aufgrund von Diffusion von Wärme an umliegende Gebiete ab, wodurch das Material nahe den kritischen Punkt gebracht wird, siehe Punkt J. Überschreitet das superkritische Fluid die Spinodale im Phasendiagramm, erfolgt eine Trennung in Dampf- und Flüssigkeitströpfchen, welche aufgrund einer Temperatur nahe der kritischen Temperatur sehr wenig Verdampfungsenthalpie benötigt und die Keimbildung durch die geringe Oberflächenspannung nur wenig gehemmt wird, siehe Punkt K. Die daraus resultierende Ausdehnung schleudert deutlich mehr Material heraus als die Phasenexplosion [51]. Die beiden Phasen Gas und Flüssigkeit trennen sich und nehmen einen stabilen Zustand auf der Binodalen an, siehe Punkte L und M.

Der grundlegende Unterschied zwischen beiden Abtragsregimen besteht darin, von welcher Phase aus die Spinodale überschritten wird. Bei der Phasenexplosion liegt vorher der Zustand der metastabilen Schmelze vor, welche eine überhitzte Schmelze darstellt,

die aufgrund ihres metastabilen Zustandes zur Bildung von Verdampfungskeimen neigt. Da die Temperatur deutlich niedriger als die kritische Temperatur ist, wird eine höhere Keimbildungsarbeit als bei der CPPS benötigt, bei welcher das Material vor dem Kreuzen der Spinodalen ein superkritisches Fluid darstellt. Bei der CPPS ist die Keimbildungsarbeit geringer und das superkritische Fluid besitzt höhere Temperaturen, wodurch beim Eintritt in die instabile Zone eine schnellere Keimbildung als bei der Phasenexplosion erfolgt und sich die Keimbildung auch schneller auf umliegende Gebiete ausweiten kann.

## 4 Experimenteller Aufbau

### 4.1 Pump-Probe-Reflektometrie

Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Änderung des Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Elektronen- bzw. Phononentemperatur zu interpretieren. Die Elektronentemperatur erreicht ihr Maximum bei Zeiten, die in etwa der Pulsdauer entsprechen, diese beträgt in dieser Arbeit ca. 34 fs. Für zeitaufgelöste Messungen von Materialeigenschaften während und nach der Wechselwirkung von ultrakurz gepulster Laserstrahlung mit Materie, sollte die zeitliche Auflösung des Messsystems somit wenigstens unterhalb einer Pikosekunde liegen. Dann sind Elektronen- und Phononensystem noch nicht thermalisiert und müssen getrennt betrachtet werden. Da bei einem Pump-Probe-Aufbau der Puls selber als zeitliches Event zur Messung genutzt wird, ist die zeitliche Auflösung unter 1 ps bei einer Pulsdauer von 34 fs gegeben. Mit einem Strahlteiler kann die durch den Laser emittierte Strahlung in zwei Teilstrahlen aufgespalten werden, siehe Abbildung 4-1. Der erste Strahl, auch Pump-Strahl genannt, besitzt eine hohe Leistung und trifft die Probenoberfläche senkrecht. Die absorbierte Energie ruft eine Temperaturerhöhung hervor, wodurch sich die thermophysikalischen Eigenschaften ändern. Der zweite Strahl, auch Probe-Strahl genannt, wird zur Messung der Änderung des Reflexionsgrades verwendet. Dazu wird der Probe-Strahl mit geringer Leistung unter einem Einfallswinkel  $\theta$  auf die Probe gerichtet, auf der Probenoberfläche reflektiert und mit Hilfe eines optischen Systems auf einem Detektor abgebildet. Die Auswertung der Änderung der Eigenschaften der reflektierten Laserstrahlung lässt auf die Materialeigenschaften der Probe schließen. Durch eine Verzögerung der Probe-Strahlung gegenüber der Pump-Strahlung, mit Hilfe einer Verzögerungsstrecke, kann demnach die Wirkung der Pump-Strahlung auf das Material abgefragt werden. Um sicher zu stellen, dass auf dem Detektor nur die Probe-Strahlung detektiert wird, besitzen Pump- und Probe-Strahlung meist unterschiedliche Wellenlängen, wodurch die Unterscheidung beider Strahlen mit Hilfe eines Bandpassfilter zwischen Probe und Detektor, welcher nur die Wellenlänge der Probe-Strahlung durchlässt, möglich ist. Die Frequenzkonversion der Probe-Strahlung erfolgt mit einem Optisch-Parametrischen-Verstärker (engl. Optical parametric amplifier), kurz OPA.

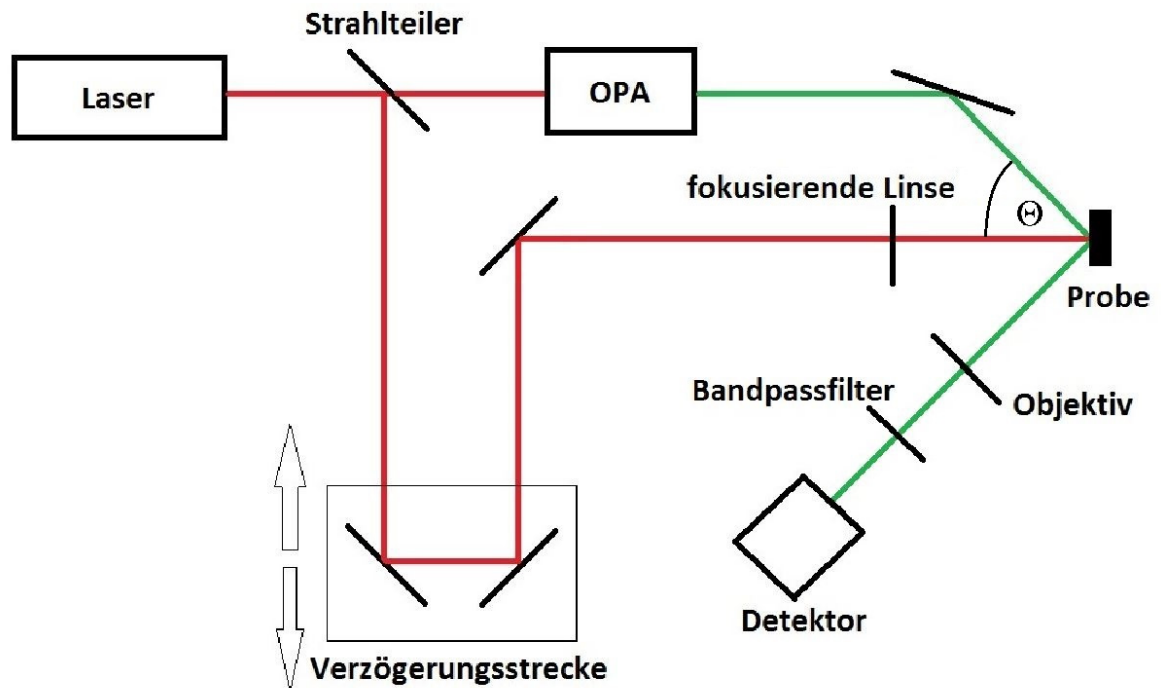


Abbildung 4-1: Prinzipieller Pump-Probe-Aufbau.

In den durchgeführten Untersuchungen wird die relative Änderung des Reflexionsgrades

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{I_{\text{mit Pump}} - I_{\text{ohne Pump}}}{I_{\text{ohne Pump}}} \quad (3.39)$$

durch Messung der Intensitäten  $I$  bestimmt. Diese Methode ist unabhängig von Schwankungen der Intensität der Probe-Strahlung.

Die gemessene relative Veränderung des Reflexionsgrades erlaubt einen Rückschluss auf eine Änderung der Ladungsträgerdicht in Metall [52] und auf eine Phasenumwandlung [53]. Somit kann ein Vergleich mit den Simulationen durchgeführt und Rückschlüsse auf den Ablationsprozess und die erzeugten Strukturen gezogen werden.

## 4.2 Versuchsaufbau

Im Labor wurde ein Pump-Probe-Aufbau, nach Kapitel 4.1 realisiert, siehe Abbildung 4-2. Die vom Laser (1) (Astrella, Fa. Coherent) emittierte Laserstrahlung weist eine mittlere Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm und eine Pulsdauer von  $\tau_H = 33,8$  fs, gemessen mit einem Grenouille Model 8-20-USB der Firma Swamp Optics, auf, siehe Abbildung 4-3. Die Repetitionsrate beträgt  $f_R = 1$  kHz, die maximale Pulsenergie ungefähr  $E_P = 7$  mJ und die Beugungsmaßzahl  $M^2 \leq 1,2$ . Der optisch parametrische Verstärker (6), (TOPAS-Prime, Fa. Lightconversion), konvertiert die Grundwellenlänge von  $\lambda = 800$  nm zu  $\lambda = 515$  nm. Durch den Bandpassfilter (9), der eine Zentralwellenlänge von  $\lambda = 514,5$  nm und eine Halbwertsbreite von  $\lambda_H = 3$  nm besitzt, gelangt nur die Strahlung des Probe-Strahls auf den Detektor. Der Detektor ist eine rückseitig belichtende, durch interne Peltier-Elemente gekühlte CCD-Kamera (GE 1024 1024 BI UV3, Fa. Greateyes) mit einer Auflösung von  $1024 \times 1024$  Pixel<sup>2</sup>. Die optische Konzeption dieses Aufbaus wird in [54] näher beschrieben.

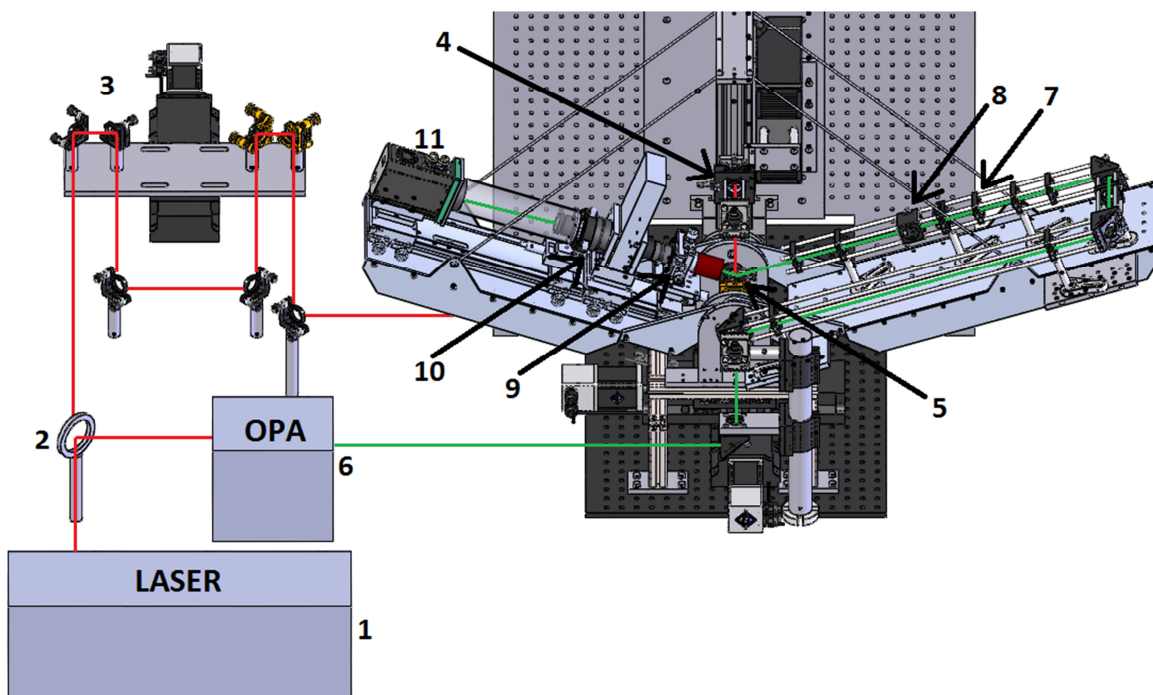


Abbildung 4-2: Experimenteller Pump-Probe Aufbau: Der Laser (1) emittiert ultrakurz gepulste Laserstrahlung, welche anschließend im Strahlteiler (2) in Pump- und Probe-Strahlung aufgeteilt wird. Die Pump-Strahlung durchläuft die Verzögerungsstrecke (3) und wird anschließend über eine Linse mit  $f = 150$  mm (4) auf die Probe (5) fokussiert. Die Probe-Strahlung wird im OPA (6) frequenzkonvertiert und über 3 Linsen anschließend so geformt, dass er die Probe (5) ausleuchtet. Dabei passiert er ein Lambda-Halbe-Plättchen (7) und einen Polarisator (8), welche die genaue Einstellung der Polarisation und Leistung auf der Probe ermöglichen. Die von der Probe reflektierte Probe-Strahlung wird mit einem Objektiv (9) und einer Tubuslinse (10) auf der CCD-Kamera (11) abgebildet. Der Bandpassfilter erlaubt die Trennung von Pump- und Probe-Strahlung.

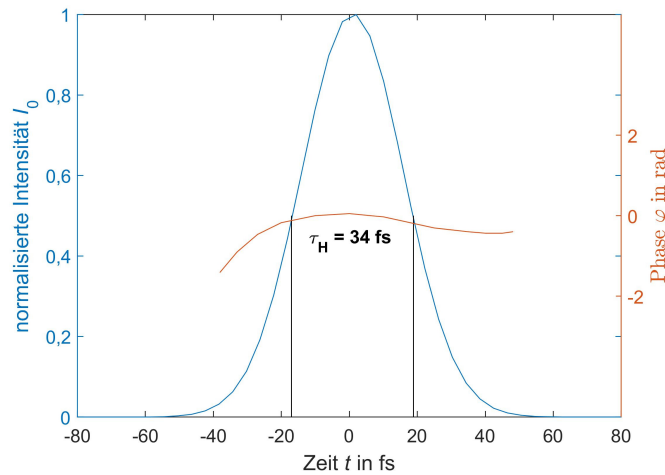


Abbildung 4-3: Normalisierte Intensität und Phasenverteilung der Laserstrahlung in Abhängigkeit von der Zeit, Messung mittels GRENOUILLE. Eine gleichmäßige Phasenverteilung deutet auf eine kleinstmögliche Pulsdauer hin.

Die zeitliche Auflösung wird in diesem Versuch über die Pulsdauer  $\tau_H$  der Probe-Strahlung und die minimal einstellbare Verzögerung  $\Delta t = 13,3$  fs bestimmt. In optischen Elementen findet Dispersion statt, die zur Verbreiterung der Pulsdauer führt und mit

$$\tau'_H = \frac{1}{\tau_H} \sqrt{\tau_H^4 + 16 \ln^2 2 \cdot (GVD \cdot L)^2} \quad (5.40)$$

beschrieben werden kann [55].  $\tau'_H$  steht für die Pulsdauer nach dem optischen Element,  $GVD$  steht für die Gruppengeschwindigkeitsdispersion des optischen Elementes und  $L$  für die Länge des optischen Elementes. In Tabelle 4-1 sind alle optisch dispersiven Elemente des Experimentes nach Messung der Pulsdauer mit ihrer  $GVD$  aufgelistet. Die über Gleichung (5.38) resultierende Pulsdauer beträgt für die Pump-Strahlung  $\tau_{H,\text{Pump}} = 34,1$  fs und für den Probe-Strahl  $\tau_{H,\text{Probe}} = 177,6$  fs.

Tabelle 4-1: Länge und Gruppengeschwindigkeitsdispersion der verwendeten optischen Elemente.

#### Pump-Strahlung

optisches Element	Material	$L$ in mm	$GVD$ in $\text{fs}^2/\text{mm}$
fokussierende Linse	Fused Silica	0.8	68,71

#### Probe-Strahlung

Linse 1	Fused Silica	1,5	68,71
Polarisator	Calcite	15	145,81
Linse 2	Fused Silica	1,9	68,71
Linse 3	Fused Silica	2,5	68,71



Die Strahlmaße der Pump-Strahlung nach dem Strahlteiler betragen  $d_{\sigma,x} = 11$  mm und  $d_{\sigma,y} = 10,6$  mm, siehe Abbildung 4-4, und wird über eine Teleskopanordnung auf einen Strahldurchmesser von  $d_{\sigma,x} = 5,5$  mm und  $d_{\sigma,y} = 5,3$  mm verkleinert, um einen Leistungsverlust der begrenzenden Aperatur der verwendeten Spiegel zu vermeiden. Die maximale Pulsenergie der Pump-Strahlung beträgt etwa  $780 \mu\text{J}$ . Die Strahlmaße der Probe-Strahlung nach dem OPA betragen  $d_{\sigma,x} = 5,5$  mm und  $d_{\sigma,y} = 4,8$  mm bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 515$  nm, siehe Abbildung 4-4. Die Pulsenergie von Pump- und Probe-Strahlung werden über je einen Abschwächer (Modell „ultraFAST Watt Pilot“ der Firma Altechna) gesteuert.

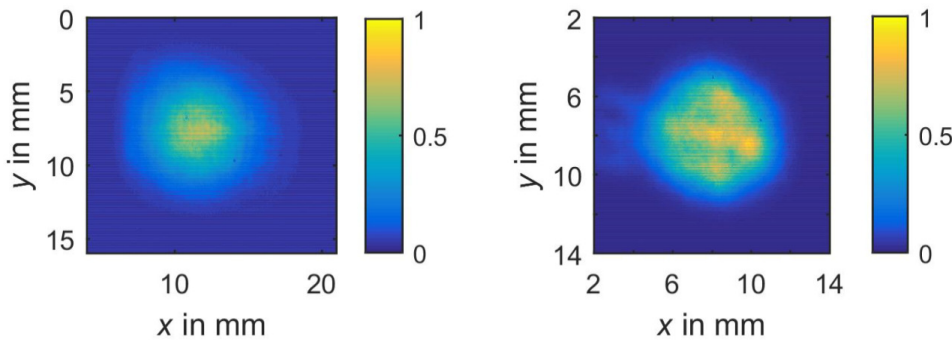


Abbildung 4-4: Links: Intensitätsverteilung der Pump-Strahlung. Rechts: Intensitätsverteilung der Probe-Strahlung.

Der Einfallswinkel der Probe-Strahlung wurde für alle Experimente auf  $64,3^\circ$  festgesetzt, das entspricht dem Brewsterwinkel von Gold. Die Probe-Strahlung wurde in allen Versuchen parallel polarisiert. Diese Einstellungen wurden in Analogie zum Dielektrikum getroffen, welches beim Brewster-Winkel und parallel polarisierter Strahlung einen verschwindenden Reflexionsgrad aufweist und Änderungen des relativen Reflexionsgrades dadurch sehr groß ausfallen.

### 4.3 Charakterisierung der Probe

Gold wurde als Probe verwendet, da dieses Material oft hinsichtlich seiner thermodynamischen Eigenschaften und seiner Bandenstruktur untersucht wurde, was den Vergleich der Ergebnisse mit anderen Arbeiten erleichtert. Goldproben sind mit vielen Verfahren qualitativ hochwertig herstellbar, zum Beispiel geringe Rauheiten, das verbessert die Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

Als Goldprobe wird ein Goldspiegel PF10-03-M03 der Firma Thorlabs verwendet. Die Vermessung der Rauheit der Probe mit dem Profilometer „Dektak 3030“ der Firma Veeco ergab eine mittlere Rauheit von  $R_A = 2,72 \text{ nm} \pm 0,75 \text{ nm}$ . Die Probe besitzt eine nahezu glatte Oberfläche, ohne sichtbare Partikulate oder Korngrenzen.

## 5 Modellierung

### 5.1 Die Finite-Elemente-Methode

Die Beschreibung der physikalischen Größen eines Systems erfolgt in der Regel durch Differentialgleichungen, deren analytische Lösung insbesondere bei komplexen Geometrien oft nicht möglich ist. Eine Lösung dafür bietet die Diskretisierung des Systems in definierte Elemente und eine anschließende numerische Lösung der beschreibenden Gleichungen für jedes Element. Eine numerische Lösungsmethode stellt die Finite-Elemente-Methode, kurz FEM, dar. Jedes Element besitzt je nach Definition eine bestimmte Anzahl von Knotenpunkten, wobei die Elemente nur über diese Knoten untereinander verbunden sind. Auf den Knotenpunkten werden stetige Formfunktionen definiert, welche die physikalisch betrachteten Größen als Parameter enthalten. Die Stetigkeit der Formfunktionen ist physikalisch sinnvoll, da sich die Temperatur von einem Knotenpunkt zum nächsten nur leicht ändert und keinen Sprung enthalten darf. Mithilfe dieser Formfunktionen und der zugrunde liegenden Differentialgleichung (DGL) wird am Knotenpunkt ein lineares Gleichungssystem aufgestellt, welches der Computer berechnen kann [56].

Durch die Diskretisierung resultieren die wichtigen Parameter räumliche und zeitliche Schrittweite. Werden diese zu groß gewählt, kann die Diskretisierung den realen Verlauf nicht mehr wiedergeben, wodurch Abweichungen zur analytischen Lösungen entstehen. Wird die Schrittweite zu klein gewählt, nimmt die Simulation sehr viel Zeit in Anspruch.

### 5.2 Verifizierung der Simulation mit COMSOL

In dieser Arbeit wird das FEM-Programm COMSOL Multiphysics zur Simulation der Wärmeausbreitung benutzt. Da nur wenige analytische Lösungen zur Validierung der numerischen Ergebnisse des Zwei-Temperatur-Modells existieren und diese nur auf Spezialfällen ohne temperaturabhängige thermophysikalische Parameter angewendet werden können, wird das Ergebnis des implementierten Modells durch einen Vergleich mit den Ergebnissen eines anderen Autors [10] verifiziert.

Die Simulation wurde über das Zwei-Temperatur-Modell mit den gleichen Modellen für die mittlere Stoßzeit der Elektronen **Wang** (3.31), die Wärmekapazität der Elektronen **Lin**, die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen **Anisimov** (3.34), die Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante **Lin** und die dielektrische Funktion **Vial** (3.37) wie in [10] für Gold durchgeführt. Lediglich das Modell für die Phasenumwandlung von fest nach flüssig und von flüssig nach gasförmig unterscheidet sich und wurde in dieser Arbeit über Glei-

chung (3.30) umgesetzt, wohingegen in [10] die Phasenübergänge mit Energiegleichungen, basierend auf der Stefan-Bedingung, formuliert wurden, welche die Phasenumwandlungsgeschwindigkeiten berücksichtigen. Die volumetrische Wärmequelle aus dem Zwei-Temperatur-Modell wurde mit Gleichung (3.21) mit einer Fluenz von  $H_0 = 0,2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  und einer Pulsdauer  $\tau_H = 100 \text{ fs}$  ausgedrückt. Für die dielektrische Funktion wurde eine Wellenlänge von  $\lambda = 600 \text{ nm}$  verwendet. Die simulierte Geometrietiefe beträgt  $d = 1 \mu\text{m}$ . Die Simulation aus [10] verwendete eine 2D-axialsymmetrische Geometrie. Mit COMSOL Multiphysics wurde sowohl eine 2D-axialsymmetrische, als auch eine 1D Geometrie verwendet. Die 1D Geometrie setzt voraus, dass der laterale Temperaturgradient zu vernachlässigen ist.

Der Vergleich der Simulationen ergibt einen ähnlichen Verlauf von Reflexionsgrad und Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Zeit bei jedem der drei Modelle, vergleiche Abbildung 5-1. Die größte Abweichung ist im Absorptionskoeffizienten zu erkennen. Während die eigenen Simulationen ab 100 fs parallel zueinander ansteigen, fällt die Steigung aus [10] geringer aus. Diese Abweichung kommt durch die unterschiedlichen numerischen Programme der beiden Arbeiten zustande.

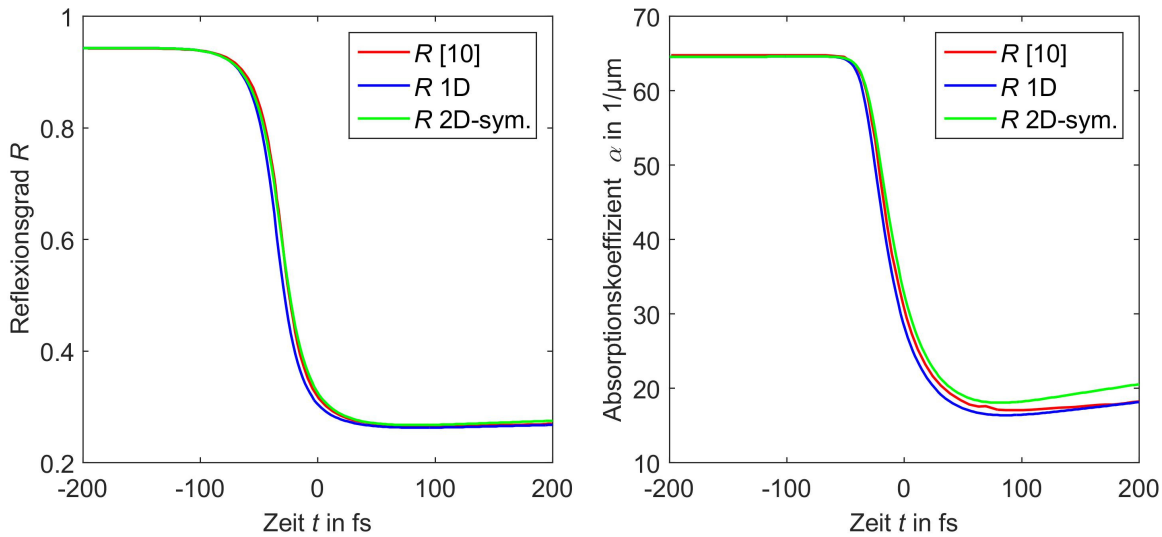


Abbildung 5-1: Links: Simulierter Reflexionsgrad am Ort  $z = 0$ . Rechts: Simulierter Verlauf von Absorptionskoeffizient am Ort  $z = 0$ . Die maximale Intensität erreicht die Laserstrahlung bei  $t = 0$ .

Die Elektronentemperatur verläuft in der Simulation nach [10] und in der 1D Simulation mit COMSOL Multiphysics ähnlich, vergleiche Abbildung 5-2. Die Elektronentemperaturen erreichen nahezu den gleichen Maximalwert, vergleiche Tabelle 5-1, anschließend ist die Elektronentemperatur aus [10] immer größer, jedoch nähern sich beide Elektronentemperaturen bei  $t = 50 \text{ ps}$  an. Die Phonontemperaturen besitzen einen ähnlichen Anstieg, jedoch erreicht [10] eine Phonontemperatur, welche um ca.  $1000 \text{ K}$  größer ist als die Verdampfungstemperatur, bei welcher die Phonontemperatur aus der COMSOL Multiphysics Simulation stagniert. Ursache für die höheren Temperaturen in [10] ist die geringere Phasenumwandlungsgeschwindigkeit. Die daraus resultierende langsamere Ausbrei-

tung der Schmelzfront in das Material, sorgt für eine verlangsamte Diffusion der Energie von der Oberfläche weg, die Phononentemperatur an der Oberfläche ist in [10] größer. Nach  $t = 50$  ps sind die Phononentemperaturen beider Simulationen nahezu gleich. Die 2D-axialsymmetrische Simulation aus COMSOL Multiphysics erreicht geringere maximale Temperaturen, vergleiche Tabelle 5-1, da eine laterale Diffusion der Energie hinzukommt.

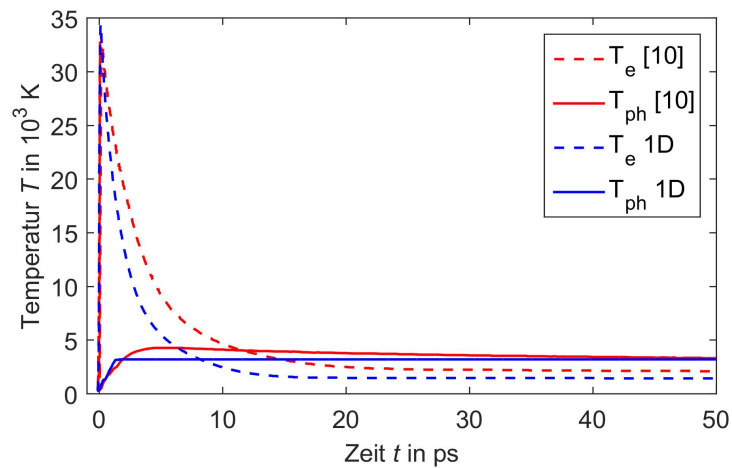


Abbildung 5-2: Elektronen- und Phononentemperatur,  $T_e$  und  $T_{ph}$ , in Abhängigkeit von der Zeit und von der Simulation.

Tabelle 5-1: Maximalen Elektronen- und Phononentemperatur,  $T_{e,max}$  und  $T_{ph,max}$ , aus Quelle [10], 1D und 2D-axialsymmetrischer Simulation.

	[10]	1D	2D-axialsymmetrisch
$T_{e,max}$	33.572 K	34.400 K	32.400 K
$T_{ph,max}$	4.278 K	3.200 K	3.100 K

Ein Vergleich der Schmelzgeschwindigkeit bestätigt diese Aussage, siehe Abbildung 5-3. Die Schmelzgeschwindigkeit aus der eigenen Simulation überschreitet die Schallgeschwindigkeit von Gold nicht ( $c_{Au} = 3240 \frac{m}{s}$  bei  $20^\circ C$  [57]) und ist somit physikalisch sinnvoll. [10] erreicht eine maximale Schmelztiefe von 68 nm nach 220 ps. Mit COMSOL Multiphysics wurde lediglich eine Tiefe von 43 nm nach 26 ps erreicht.

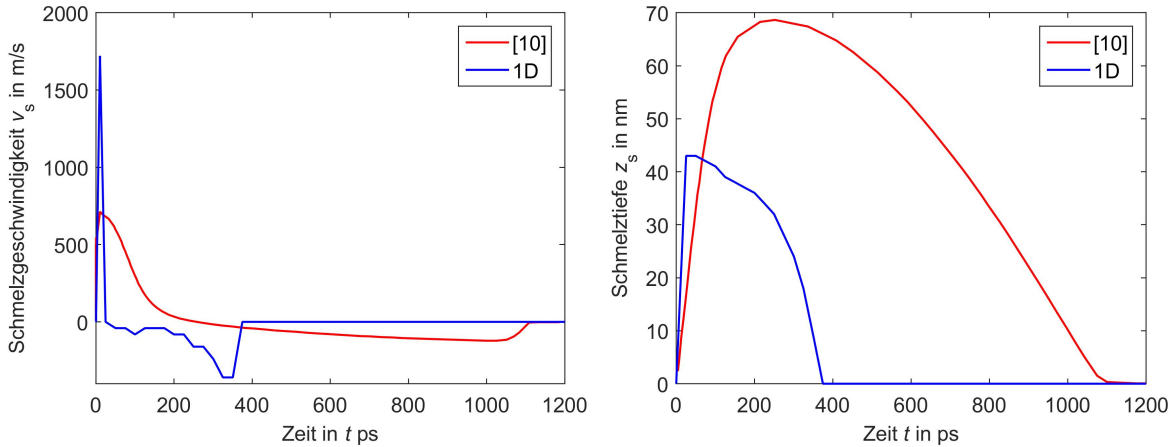


Abbildung 5-3: Schmelzgeschwindigkeit (links) und Schmelztiefe (rechts) in Abhängigkeit von der Zeit. Die Simulation mit COMSOL Multiphysics besitzt stärkere Gradienten als die aus [10], das liegt an der reduzierten Phasenumwandlungsgeschwindigkeit in [10].

Die Simulation der Temperaturen in COMSOL Multiphysics liefert ähnliche Ergebnisse wie in [10], nur bei der Phasenumwandlung entstehen aufgrund verschiedener verwendeter Modelle Abweichungen. Der Unterschied zwischen der 1D- und 2D-axialsymmetrischen-Simulation ist gering, beide Elektronentemperaturen weichen um maximal 3,4% im Vergleich zu [10] ab. Da 1D-Simulationen wesentlich weniger Rechenzeit beanspruchen, werden alle folgenden Simulationen unter Annahme einer 1D-Geometrie durchgeführt.

### 5.3 Vergleich verschiedener Modelle für die Wärmeleitung

Die durchzuführenden Simulationen sollen die Prozessparameter des Experimentes aus Kapitel 4 möglichst exakt widerspiegeln. Daher wurde ein ultrakurzer Einzelpuls mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm, einer Pulsdauer von  $\tau_H = 34$  fs und einer zeitlich gaußförmigen Intensitätsverteilung als Pump-Strahlung nach Gleichung (3.21) angenommen. Bei der Simulation wurde die Änderung des Reflexionsgrades an der Oberfläche durch Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda = 515$  nm simuliert und entspricht der Probe-Strahlung. Jede Simulation wird mit drei Fluenzen durchgeführt, eine Fluenz bei der noch kein Abtrag entsteht, eine Fluenz im Low-Fluenz Regime und eine im High-Fluenz Regime. Das entspricht den Fluenzen  $H_{0,1} = 1 \text{ J/cm}^2 = 0,8 \cdot H_{\text{th,Low}}$ ,  $H_{0,2} = 2 \text{ J/cm}^2 = 1,6 \cdot H_{\text{th,Low}}$  und  $H_{0,3} = 7 \text{ J/cm}^2 = 2,2 \cdot H_{\text{th,High}}$ . Die experimentelle Bestimmung der Schwellfluenz im Low-Fluenz Regime  $H_{\text{th,Low}}$  und im High-Fluenz Regime  $H_{\text{th,High}}$  erfolgt in Kapitel 6.1.

Die räumliche Schrittweite der finiten Elemente wurde bei allen Simulationen auf 2 nm und die zeitliche Schrittweite auf 1 fs gesetzt. Die Länge der verwendete 1D-Geometrie wurde auf 400 nm gesetzt. Zur Lösung des numerischen Problems wurde das Backward Differentiation Formula, genutzt. Tabelle 5-2 zeigt die verwendeten Modelle in den durchge-

fürten Simulationen a) bis g). Die Auswertung erfolgt über den Vergleich von jeweils zwei Simulationen, bei denen jeweils nur ein Modell geändert wurde.

Tabelle 5-2: Verwendete Modelle in den 7 Simulationen a) bis g). Jede Simulation wurde für 3 Fluenzen ( $1 \text{ J/cm}^2$ ;  $2 \text{ J/cm}^2$ ;  $7 \text{ J/cm}^2$ ) durchgeführt. Dargestellt sind die Autoren, die dazugehörige Quelle und die Gleichungen, über welche die Modelle berechnet werden.

Simulation	$C_e$	$\tau_e$	$K_e$	dielektrische Funktion
a)	Lin [14]	Wang [15]; (3.30)	Anisimov [41] über (3.33)	Vial [28]; (3.36)
b)	Chen [13]; (3.23)	Wang [15]; (3.30)	Anisimov [41]; (3.33)	Vial [28]; (3.36)
c)	Lin [14]	Wang [15]; (3.30)	(3.28)	Vial [28]; (3.36)
d)	Lin [14]	Dold [38]; (3.29)	(3.28)	Vial [28]; (3.36)
e)	Lin [14]	Olbrich [29]; (3.31), (3.32)	(3.28)	Vial [28]; (3.36)
f)	Lin [14]	Olbrich [29]; (3.30), (3.31)	(3.28)	Olbrich [29]; (3.37), (3.38)
g)	Lin [14]	Dold [38]; (3.29)	(3.28)	Olbrich [29]; (3.37) (3.38)

### Vergleich der Simulationen a) und b)

Die Simulationen a) und b) unterscheiden sich durch das Modell der Wärmekapazität der Elektronen, welches in a) größer als in b) ist, vergleiche Abbildung 5-4. Die Elektronensysteme beider Simulationen absorbieren ähnlich viel Energie, das zeigt der Verlauf des Reflexionsgrades, siehe Abbildung 5-5.

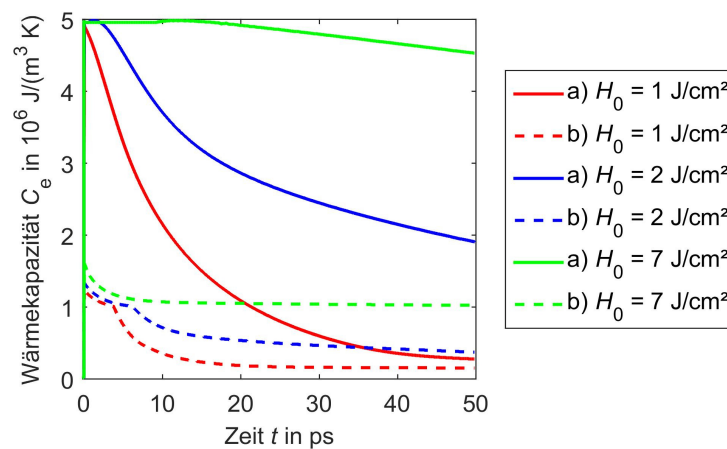


Abbildung 5-4: Wärmekapazität der Elektronen in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Simulation a) besitzt eine durchweg größere Wärmekapazität der Elektronen als Simulation b).

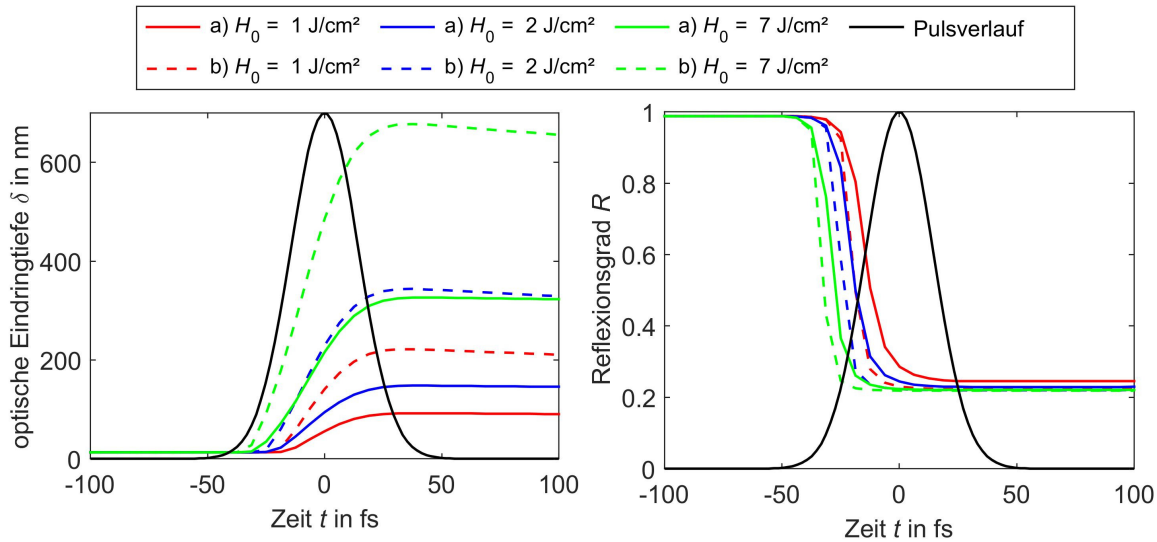


Abbildung 5-5: Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und b).

Simulation b) erreicht bei jeder Fluenz eine höhere maximale Elektronentemperatur, siehe Abbildung 5-6. Aufgrund der höheren Wärmekapazität der Elektronen in Simulation a) kommt es bei der Absorption von Laserstrahlung zu geringeren Elektronentemperaturen als in Simulation b). Die räumliche Temperaturverteilung der Elektronen weist in Simulation b) einen größeren Gradienten auf, wodurch die Elektronentemperatur schneller sinkt. Auch der Kopplungsterm  $G(T_e - T_{ph})$  mit dem Phononensystem ist während der ersten Pikosekunden größer, wodurch schneller Energie an das Phononensystem abgegeben wird, gut sichtbar bei der Fluenz  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$ . Auch kühlt das Elektronensystem von Simulation b) schneller ab, vergleiche Abbildung 5-6. Trotz der niedrigeren maximalen Elektronentemperatur in Simulation a), erreichen die maximalen Phononentemperaturen bei  $z = 0$  größere Werte als in Simulation b), da im Elektronensystem von Simulation a) mehr Energie gespeichert wurde, welche langsamer diffundiert und somit langfristig mehr Energie an das Phononensystem abgibt.

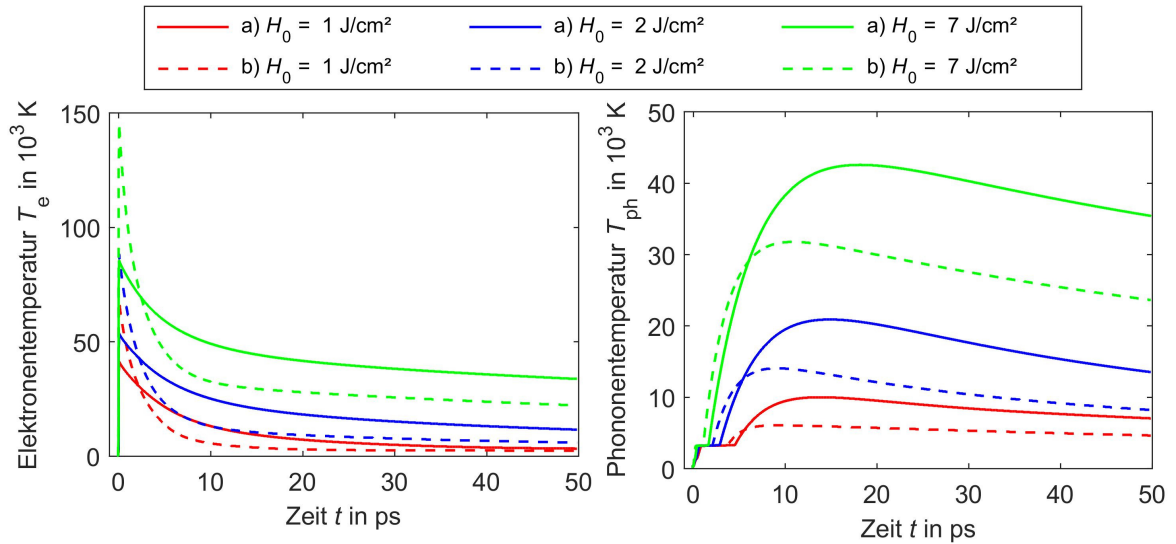


Abbildung 5-6: Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und b).

Nach 50 ps sind Elektronensystem und Phononensystem von Gold mit allen Modellen für die thermophysikalischen Eigenschaften thermalisiert und weisen für Elektronen- und Phononensystem die gleiche Temperatur auf, dadurch genügt ein Vergleich der Phononentemperaturen in die Tiefe, siehe Abbildung 5-7. Das Phononensystem von Simulation a) hat über die gesamte Tiefe größere Temperaturen als das Phononensystem von Simulation b), was nicht erklärt werden kann.

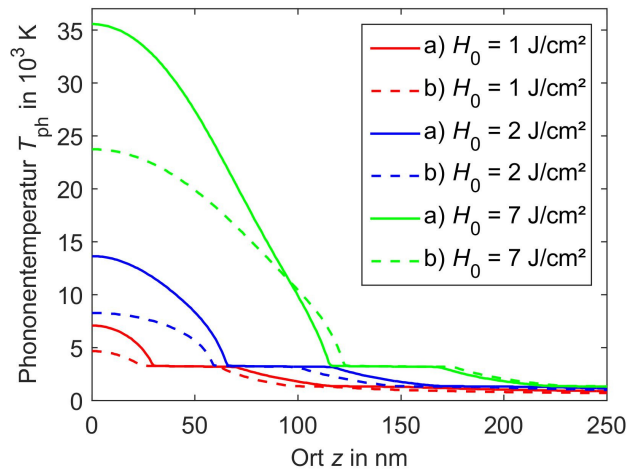


Abbildung 5-7: Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei  $t = 50$  ps. Vergleich der Simulationen a) und b).



### Vergleich der Simulationen a) und c)

Die Simulationen a) und c) unterscheiden sich durch das Modell der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen, vergleiche Abbildung 5-8. Diese ist in Simulation c) bei gleichen Fluenzen durchgängig größer an der Oberfläche als in Simulation a). Abbildung 5-9 zeigt mit dem Verlauf des Reflexionsgrades beider Simulationen, welcher nahezu gleich ist, dass in beiden Simulationen die gleiche Energie absorbiert wird. Die maximale Elektronentemperatur beider Modelle ist annähernd gleich, da die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen zu klein ist, um innerhalb von ca.  $t = 50$  fs einen Unterschied in der maximalen Elektronentemperatur zu bewirken, siehe Abbildung 5-10.

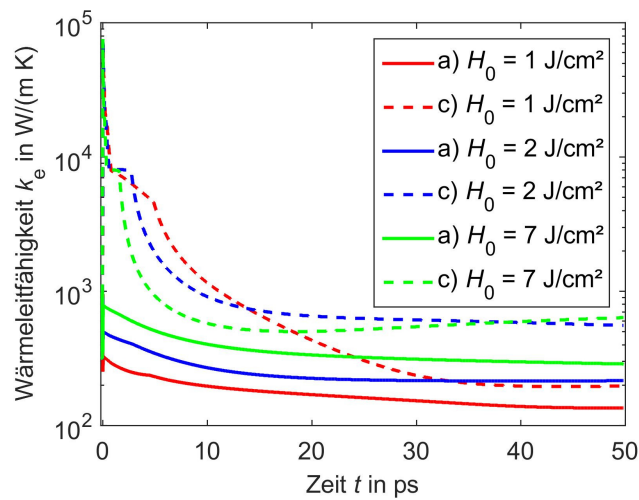


Abbildung 5-8: Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und c).

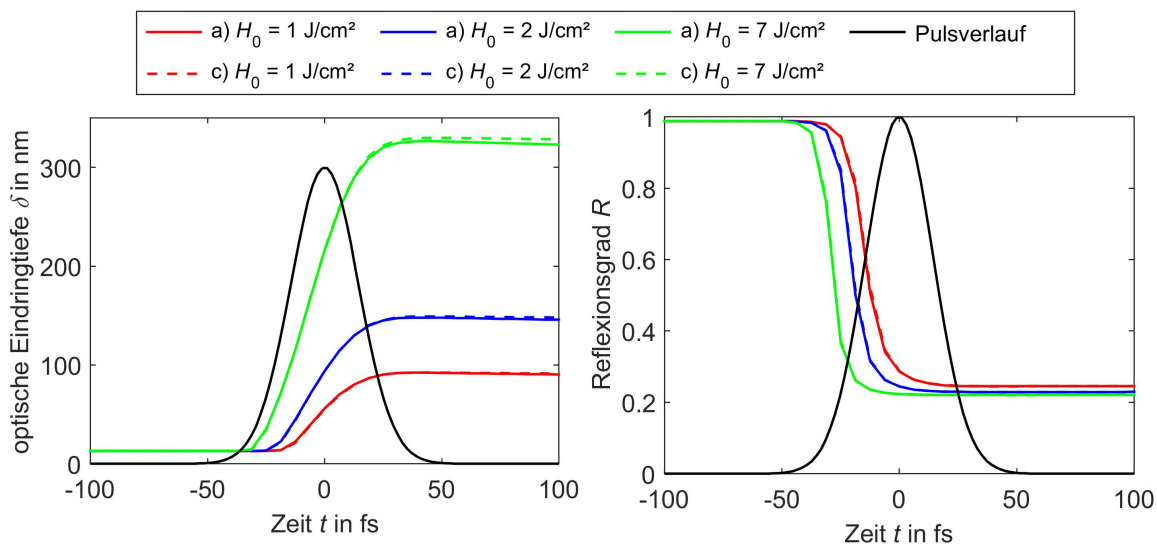


Abbildung 5-9: Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Simulationen a) und c) gleichen sich stark, sodass sich die Verläufe gegenseitig überdecken.

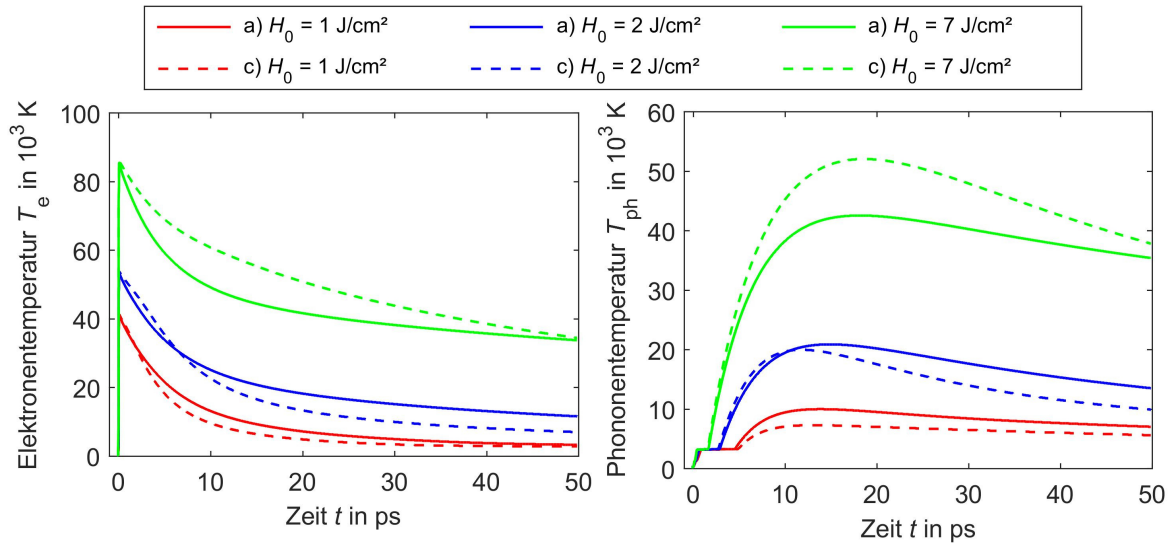


Abbildung 5-10: Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und c).

Durch die erhöhte Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in Simulation c), kann die Energie von der Oberfläche schneller in das Material diffundieren. Dieses Verhalten ist bedingt bei  $H_0 = 1$  J/cm<sup>2</sup> zu erkennen, da die Elektronentemperatur in Simulation c) schneller als in Simulation a) fällt, siehe Abbildung 5-10. Mit steigender Fluenz ändert sich dieses Verhalten. Bei der Fluenz  $H_0 = 2$  J/cm<sup>2</sup> sinken die Elektronentemperaturen von Simulation a) zunächst schneller ab als in Simulation c). Bei ca.  $t = 7$  ps kreuzen sich beide Elektronentemperaturen und Simulation c), mit der höheren Wärmeleitfähigkeit der Elektronen, hat erst ab jetzt geringere Elektronentemperaturen an der Oberfläche. Bei der Fluenz  $H_0 = 7$  J/cm<sup>2</sup> kreuzen sich beide Simulationen erst nach  $t = 48$  ps, obwohl die Elektronentemperatur in Simulation c) schneller abkühlen müsste. Die Phononentemperatur folgt dem Verlauf der Elektronentemperaturen, vergleiche Abbildung 5-10.

Simulation c) besitzt eine höhere Wärmeleitfähigkeit der Elektronen als Simulation a), demnach ist die Temperatur an der Oberfläche nach  $t = 50$  ps in c) geringer und dafür im Material höher, siehe Abbildung 5-11. Bei  $H_0 = 7$  J/cm<sup>2</sup> ist dieses Verhalten an der Oberfläche bei  $z = 0$  nicht der Fall, Simulation c) besitzt dort höhere Temperaturen als Simulation a).

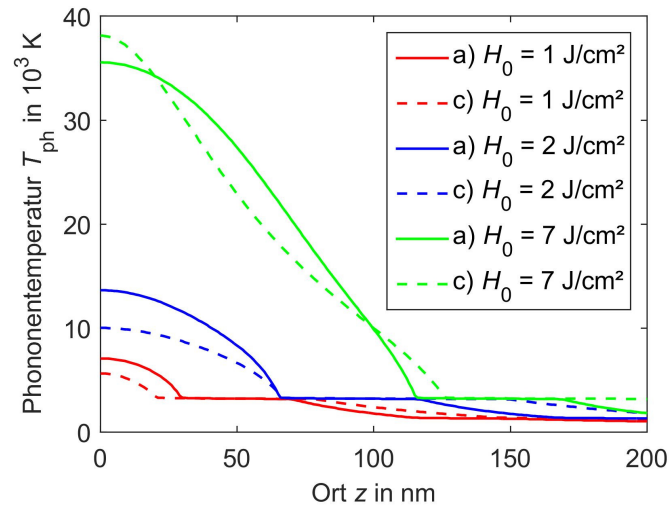


Abbildung 5-11: Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei  $t = 50$  ps. Vergleich der Simulationen a) und c).

### Vergleich der Simulationen a) und d)

Simulationen a) und d) unterscheiden sich durch das Modell der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen, Simulation a) mit Gleichung (3.33) und Simulation d) mit Gleichung (3.28), siehe Abbildung 5-12. Simulation d) besitzt durchgängig eine höhere Wärmeleitfähigkeit der Elektronen an der Oberfläche als Simulation a). Das Modell für die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen gibt die mittlere Stoßzeit der Elektronen, vergleiche Gleichung (3.29), für die dielektrische Funktion in Simulation d) vor, wodurch sich auch der Reflexionsgrad und die optische Eindringtiefe, siehe Abbildung 5-13, und folglich die absorbierte Energie ändert.

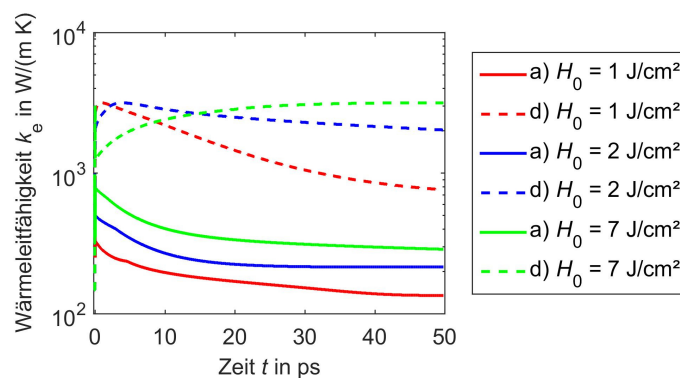


Abbildung 5-12: Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und d).

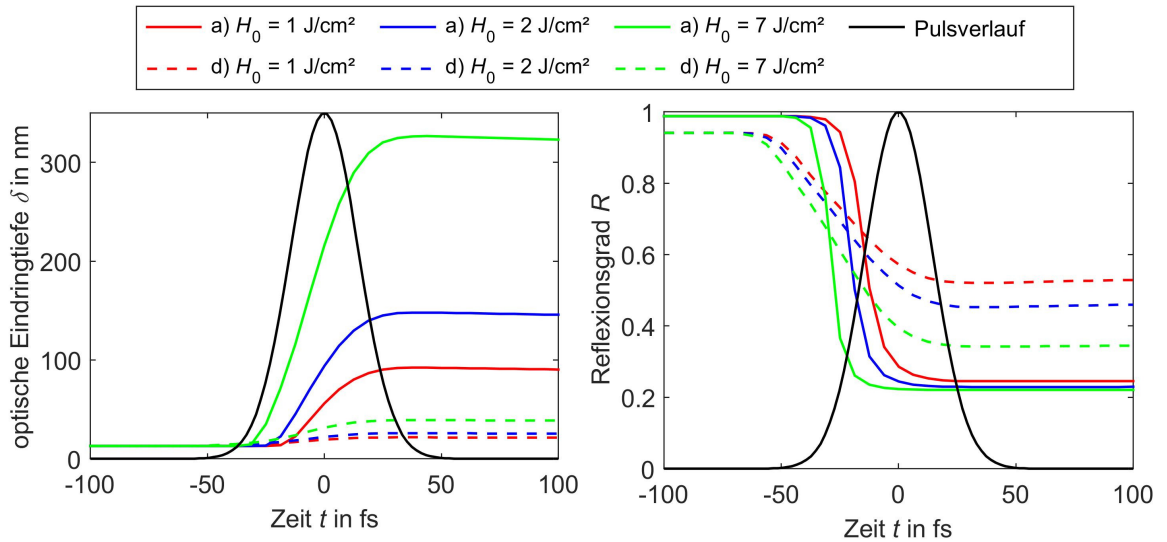


Abbildung 5-13: Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und d).

Da der Reflexionsgrad in Simulation d) für alle drei untersuchten Fluenzen nicht so stark wie in Simulation a) abfällt, wird in Simulation d) weniger Energie absorbiert. Dennoch erreicht Simulation d) die höheren maximalen Elektronentemperaturen, siehe Abbildung 5-14. Die Ursache dafür ist die deutlich geringere optische Eindringtiefe in Simulation d), siehe Abbildung 5-13, wodurch die Energie nahe der Oberfläche absorbiert wird. Da in Simulation d) mehr Energie in einem kleineren Volumen als in Simulation a) absorbiert wird, steigt die Elektronentemperatur stärker an. Durch die erhöhte Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in Simulation d) unterscheidet sich die Elektronentemperatur an der Oberfläche der Simulationen a) und d) nach 30 ps nur noch gering voneinander. Die wesentlich größere Temperatur des Elektronensystems in Simulation d) im Gegensatz zu Simulation a), bei einer Fluenz von  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$ , bewirkt eine höhere Temperatur des Phononensystems. Das Phononensystem in Simulation d) kühlt sich schneller ab und die Phononentemperaturen der Simulationen a) und d) sind nach 50 ps in etwa gleich groß an der Oberfläche.

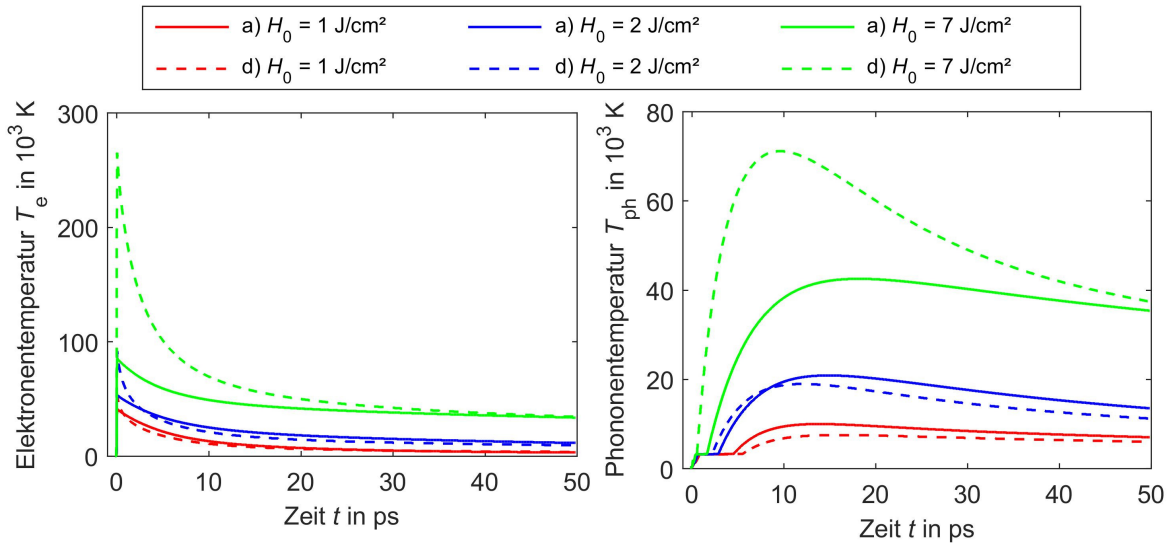


Abbildung 5-14: Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen a) und d).

In Simulation d) wird durch den geringeren Abfall des Reflexionsgrades weniger Energie absorbiert, dennoch besitzt das Phononensystem von Simulation d) nach  $t = 50$  ps im Tiefenprofil durchschnittlich höhere Temperaturen als Simulation a), siehe Abbildung 5-15. Da sich Elektronensystem und Phononensystem nach  $t = 50$  ps bereits thermalisiert haben, wurde keine Erklärung für diesen Verlauf gefunden.

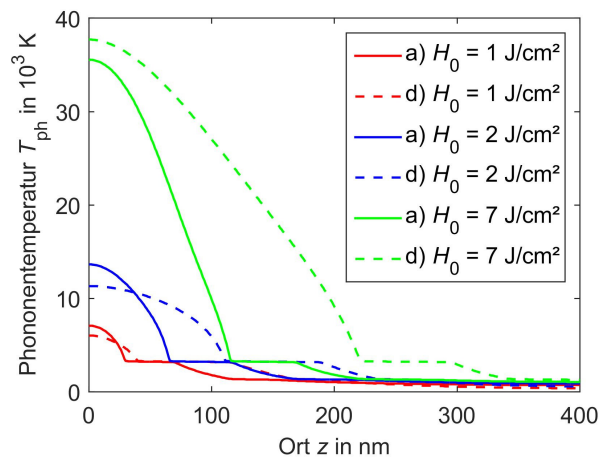


Abbildung 5-15: Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei  $t = 50$  ps. Vergleich der Simulationen a) und d).

### Vergleich der Simulationen c) und e)

In Simulation e) hängt die Konstante  $B_{ph}$  im Modell der mittleren Stoßzeit der Elektronen, siehe Gleichung (3.31), von der Phononentemperatur, siehe Gleichung (3.32), ab. Das ergibt jedoch im Zeitraum, in dem die Laserstrahlung direkt mit dem Material wechselwirkt, keinen Unterschied im Reflexionsgrad, da sich die Phononentemperatur in dieser

Zeit nur geringfügig ändert. Ursache für die nur geringe Änderung der Phononentemperatur ist die Kopplungszeit  $\tau_R$ , welche für die Wärmekapazität der Elektronen nach Lin [14] und Elektronentemperaturen größer  $T_e = 5000$  K mindestens  $\tau_R = 6$  ps beträgt, vergleiche Abbildung 3-7, wobei die Pulsdauer selbst nur  $\tau_H = 34$  fs beträgt. In Simulationen e) und c) wird daher die gleiche Energie absorbiert. Weiterhin besitzen die Ansätze der Simulationen c) und e) für hohe Elektronentemperaturen nur geringe Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen, siehe Abbildung 3-5. Aufgrund des gleichen Reflexionsgrades während des Pulses und der annähernd gleichen Wärmeleitfähigkeit der Elektronen ergeben sich fast identische zeitliche Verläufe der Elektronen- und Phononentemperaturen, siehe Abbildung 5-16.

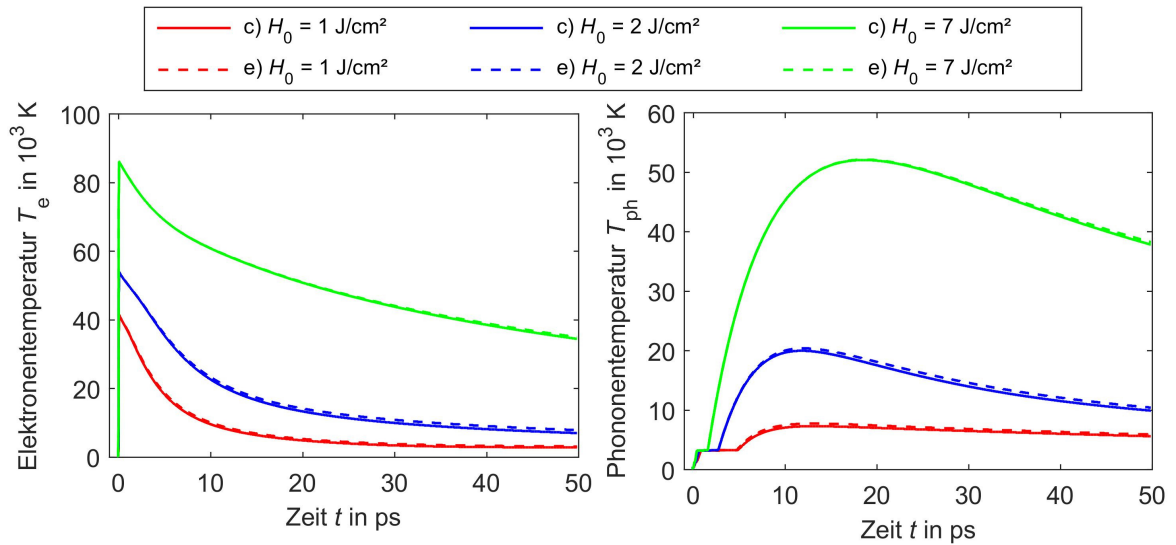


Abbildung 5-16: Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen c) und e).

### Vergleich der Simulationen e) und f)

Simulationen e) und f) unterscheiden sich im Modell für die dielektrische Funktion. Durch einen wesentlich niedrigeren Reflexionsgrad während des Pulses, wird in Simulation e) mehr Energie im Elektronensystem absorbiert, siehe Abbildung 5-17. Die Laserstrahlung von Simulation f) wird aufgrund einer über 45fach kleineren optischen Eindringtiefe während der Absorption wesentlich konzentrierter an der Oberfläche absorbiert. Dadurch erreicht Simulation f) trotz geringerer Energie bei allen drei verwendeten Fluenzen höhere Elektronentemperaturen, siehe Abbildung 5-18. Durch den hohen Temperaturunterschied zwischen Elektronen und Phononensystem wird in Simulation f) mehr Energie in das Phononensystem übertragen als in Simulation e). Weiterhin entsteht in Simulation f), aufgrund der hohen Absorption in Oberflächennähe, ein großer Temperaturgradient ins Material hinein und die Energie diffundiert schneller in das Innere des Materials als in Simulation e), wodurch in Simulation f) bereits nach ca. 0,1 ps, für eine Fluenz von  $H_0 = 2$  J/cm<sup>2</sup>, und nach ca.  $t = 0,3$  ps für eine Fluenz von  $H_0 = 7$  J/cm<sup>2</sup>, eine geringere maximale Elekt-

ronentemperatur als in Simulation e) vorliegt. Da in Simulation e) durch den kleinen Reflexionsgrad bei allen drei Fluenzen mehr Energie absorbiert wurde, sind die Phonontemperaturen nach  $t = 50$  ps in Simulation f) an jedem Punkt  $z$  kleiner als in Simulation e), siehe Abbildung 5-19.

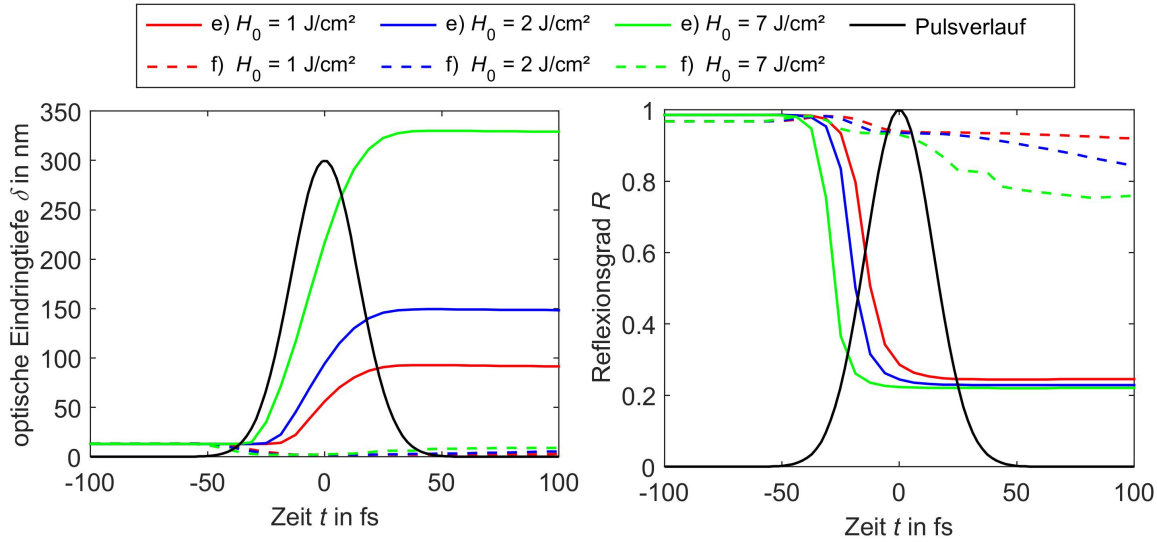


Abbildung 5-17: Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen e) und f).

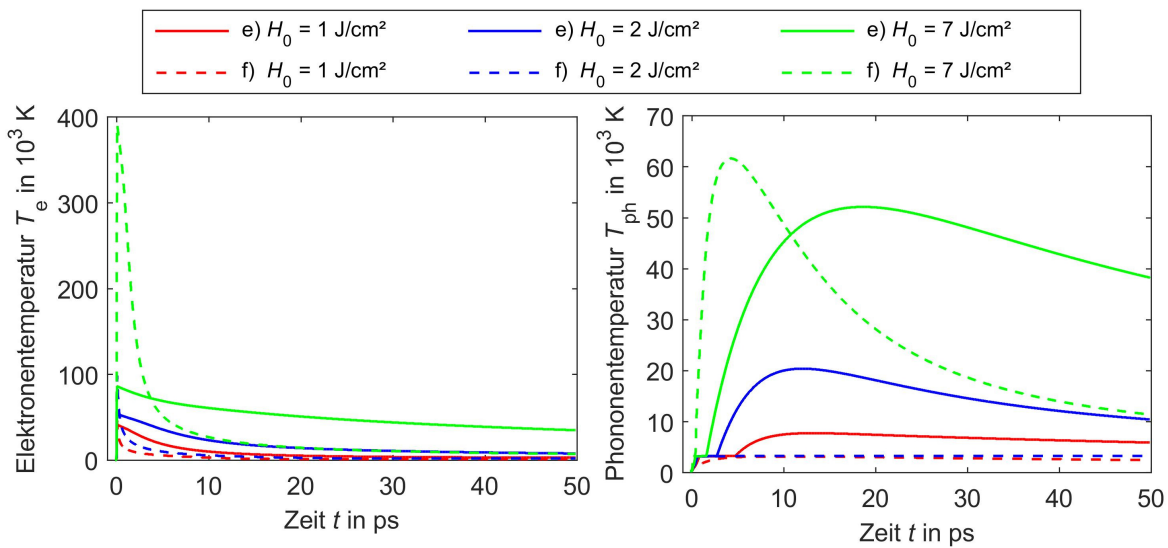


Abbildung 5-18: Elektronentemperatur (links) und Phonontemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen e) und f).



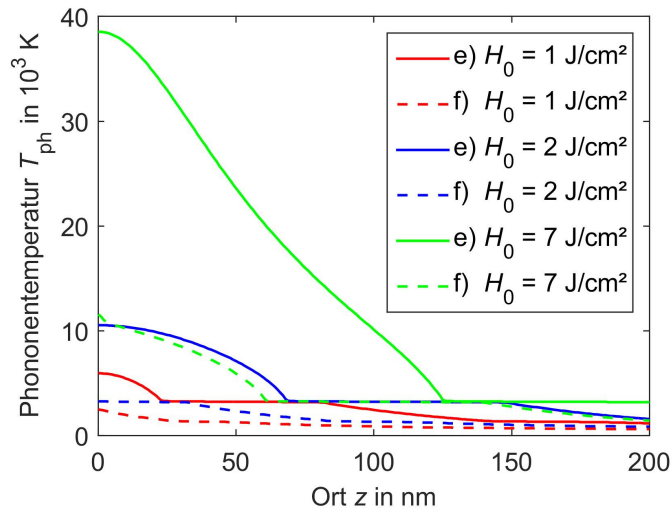


Abbildung 5-19: Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei  $t = 50$  ps. Vergleich der Simulationen e) und f).

### Vergleich der Simulationen f) und g)

Simulationen f) und g) verwenden verschiedene Modelle für die mittlere Stoßzeit der Elektronen, Simulation f) mit Gleichung (3.30) und (3.31) und Simulation g) mit Gleichung (3.29), was zu unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Elektronen führt, siehe Abbildung 5-20. Die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen ist in den ersten 0,8 ps bis 2 ps in Simulation f) größer, danach ist sie konstant in Simulation g) größer. Die dielektrische Funktion, vergleiche Gleichung (3.37) und (3.38), beinhaltet ebenfalls das Modell der mittleren Stoßzeit der Elektronen, dadurch ergeben sich unterschiedliche optische Eindringtiefen und Reflexionsgrade, siehe Abbildung 5-21.

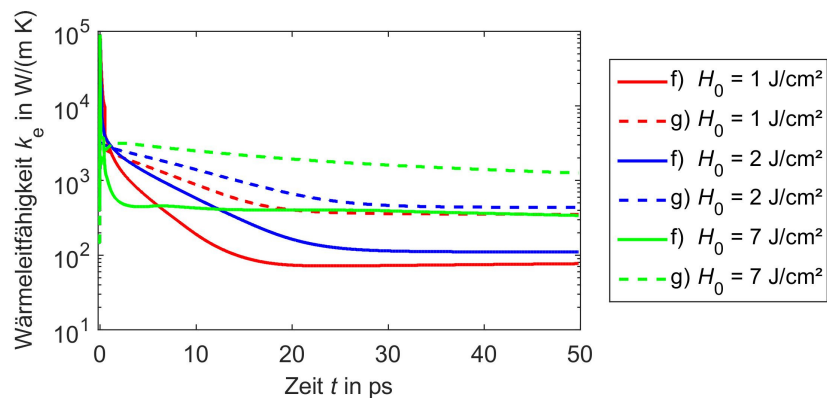


Abbildung 5-20: Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen f) und g).



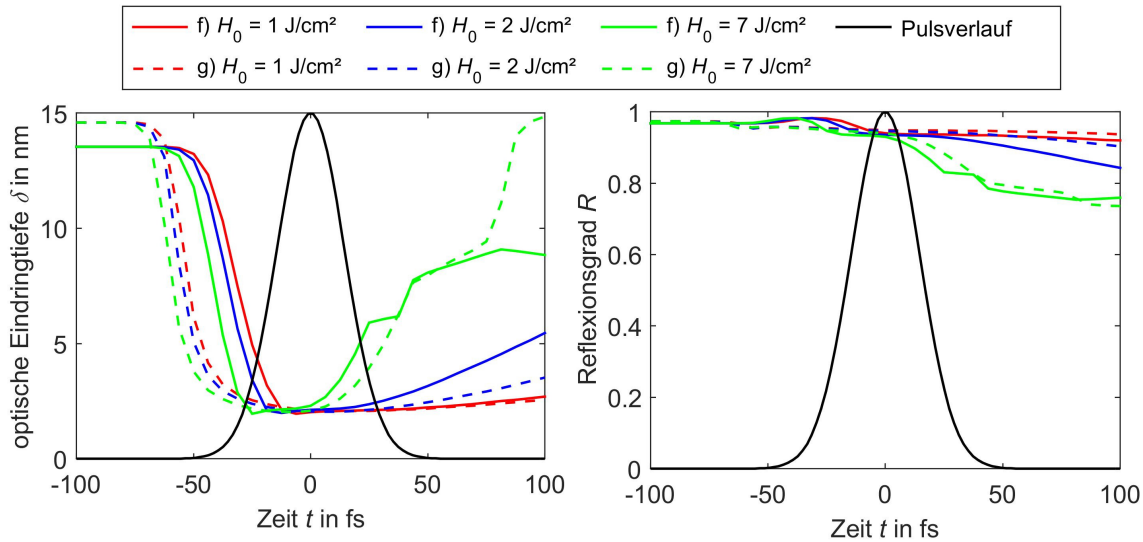


Abbildung 5-21: Optische Eindringtiefe (links) und Reflexionsgrad (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen f) und g).

Qualitativ unterscheidet sich der Verlauf von der optischen Eindringtiefe und des Reflexionsgrades wenig, da Simulationen f) und g) das gleiche Modell für die dielektrische Funktion verwenden, siehe Abbildung 5-21. Simulation f) erreicht bei jeder verwendeten Fluenz eine höhere maximale Elektronentemperatur, siehe Abbildung 5-22. Die Abweichung des Reflexionsgrades zwischen Simulationen f) und g) ist zu gering, um die Abweichung der Elektronentemperatur zu erklären. Die Phononentemperaturen bei den Fluenzen von  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$  und  $2 \text{ J/cm}^2$  verlaufen bei beiden Simulationen überwiegend entlang der Verdampfungstemperatur, die Verdampfungsenthalpie wird nicht aufgebracht. Anhand dieser Verläufe kann nur geschlussfolgert werden, dass keine großen Unterschiede zwischen den beiden Simulationen bestehen.

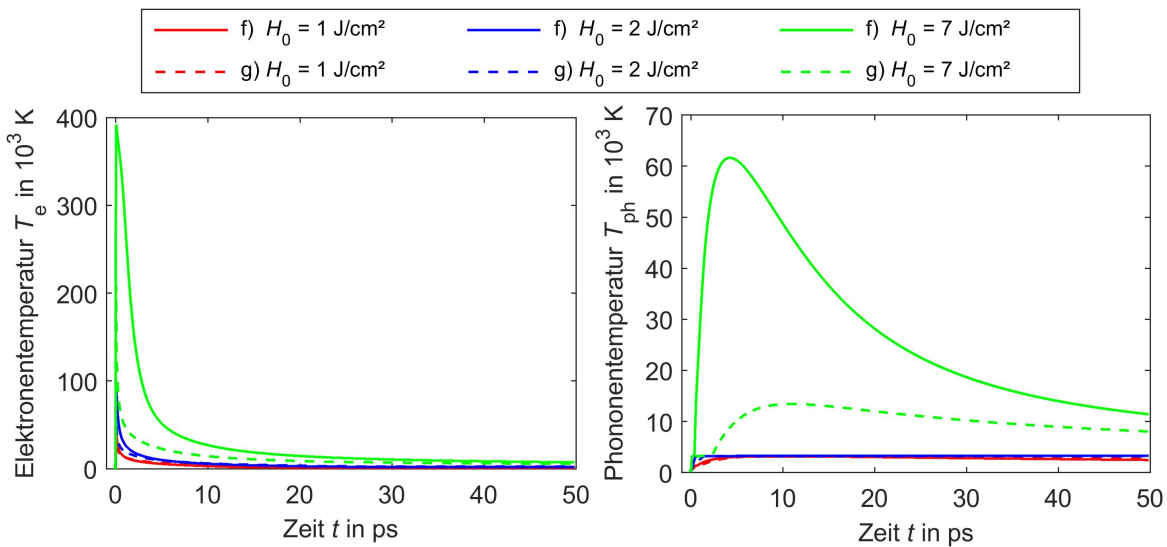


Abbildung 5-22: Elektronentemperatur (links) und Phononentemperatur (rechts) in Abhängigkeit von Zeit und Fluenz am Ort  $z = 0$ . Vergleich der Simulationen f) und g).

Der Temperaturverlauf des Phononensystems ins Material hinein, siehe Abbildung 5-23, zeigt ein ähnliches Verhalten der beiden Simulationen für die Fluenzen  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$  und  $2 \text{ J/cm}^2$ , wobei Simulation g) in den ersten  $z = 100 \text{ nm}$  durchschnittlich höhere Temperaturen und ab  $z = 150 \text{ nm}$  durchschnittlich geringere Temperaturen besitzt als Simulation f). Das entspricht der durchschnittlich höheren Wärmeleitfähigkeit der Elektronen aus Simulation g), siehe Abbildung 5-20. Nur bei der Fluenz  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  weichen beide Simulationen von der Theorie ab, dass eine höhere Wärmeleitfähigkeit der Elektronen zu höheren Phononentemperaturen in die Tiefe führt. Das liegt an der hohen Elektronentemperatur, für die keine Erklärung gefunden wurde.

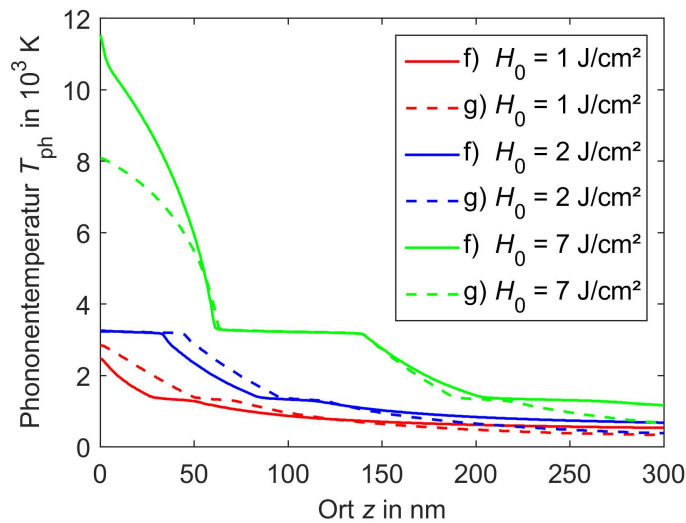


Abbildung 5-23: Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Fluenz bei  $t = 50 \text{ ps}$ . Vergleich der Simulationen f) und g).

Das Minimum der optischen Eindringtiefe beträgt ca.  $\delta = 2 \text{ nm}$ , vergleiche Abbildung 5-21, da diese im Bereich der räumlichen Schrittweite  $\Delta x = 2 \text{ nm}$  der Simulation liegt, ist die vorgenommene Diskretisierung nicht fein genug und kann zu Abweichungen führen. Demnach muss die räumliche Schrittweite in Zukunft geringer gewählt werden.

## 5.4 Ergebnisse der Modellierung

Die größten Unterschiede in der Phononentemperatur ergeben sich beim Vergleich der beiden Modelle für die dielektrische Funktion, welche den Reflexionsgrad und die optische Eindringtiefe bestimmt, siehe Abbildung 5-24 und 5-25. Der Reflexionsgrad ist ein Maß für die absorbierte Energie und somit für die maximalen Temperaturen des Elektronen- und Phononensystems. Die optische Eindringtiefe besitzt einen großen Einfluss auf die maximale Elektronentemperatur an der Oberfläche, da eine geringe optische Eindringtiefe in allen durchgeführten Simulationen gleichzeitig eine geringe Änderung des Reflexionsgra-

des bedeutet, jedoch, durch die verminderte optische Eindringtiefe, eine größere Energiedichte an der Oberfläche, woraus höhere maximale Elektronentemperaturen resultieren.

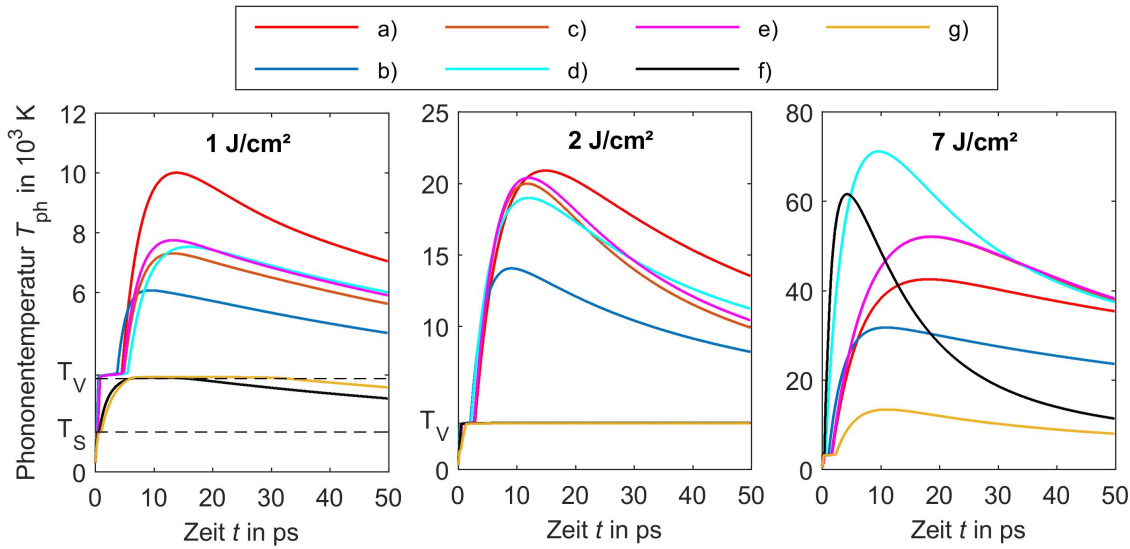


Abbildung 5-24: Phononentemperatur in Abhängigkeit von Zeit und Simulation am Ort  $z = 0$ .  $T_S$  stellt die Schmelztemperatur und  $T_V$  die Verdampfungstemperatur dar. Der größte Unterschied besteht zwischen den Modellen für die dielektrische Funktion, a) - e) nach Vial und f) und g) nach Olbrich.

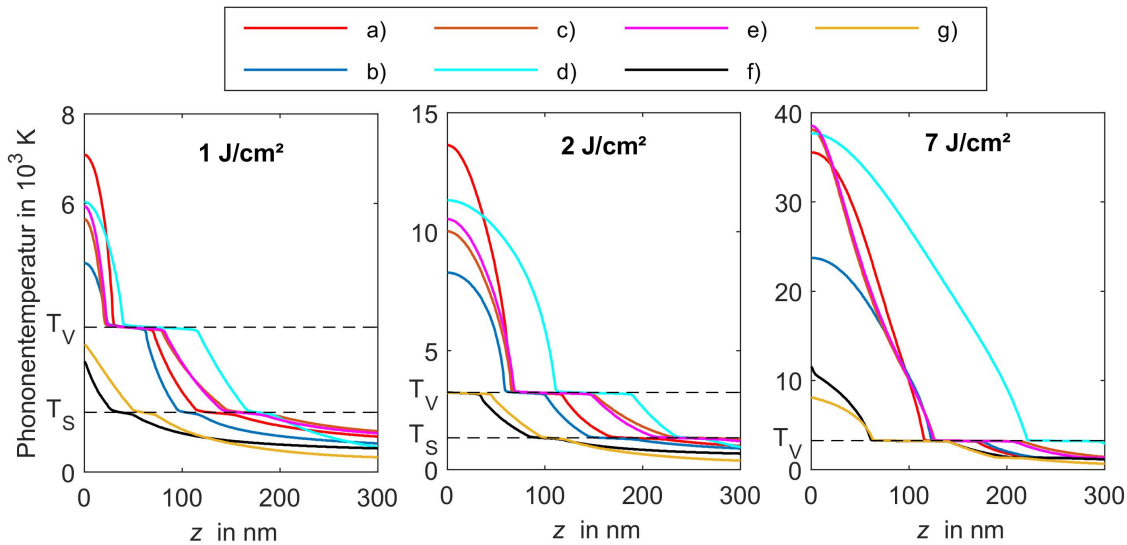


Abbildung 5-25: Phononentemperatur in Abhängigkeit von Ort und Simulation zur Zeit  $t = 50$  ps.  $T_S$  stellt die Schmelztemperatur und  $T_V$  die Verdampfungstemperatur dar. Der größte Unterschied besteht zwischen den Modellen für die dielektrische Funktion, a) - e) nach Vial und f) und g) nach Olbrich.

Die wichtigste Größe zur Beschreibung der Abhängigkeit der dielektrischen Funktion von der Temperatur ist die darin enthaltene mittlere Stoßzeit der Elektronen, vergleiche Gleichung (3.36) nach Vial und Gleichung (3.37) und (3.38) nach Olbrich. Sie bestimmt maßgeblich die optische Eindringtiefe. Weiterhin hat die mittlere Stoßzeit der Elektronen Auswirkungen auf die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen, siehe Gleichung 3.28.

Eine hohe Wärmekapazität der Elektronen bewirkt geringere maximale Temperaturen der Elektronen, was in einer geringeren Diffusion zu umliegenden Gebieten durch verminderte Temperaturgradienten und zu einem geringeren Energietransfer, durch die geringere Differenz zwischen Elektronen- und Phononentemperatur, führt. Simulation b), welche als einzige ein anderes Modell für die Wärmekapazität der Elektronen verwendet, ergibt bei den drei verwendeten Fluenzen einen deutlich anderen Phononentemperaturverlauf, siehe Abbildung 5-24. Die Temperatur an der Oberfläche ist immer geringer als die von anderen Simulationen mit der dielektrischen Funktion nach Vial. Durch die verminderte Wärmekapazität der Elektronen in Simulation b), steigt die Elektronentemperatur stärker an, wodurch mehr Energie an das umliegende Gebiet und an das Phononensystem weitergegeben wird. Das Modell der Wärmekapazität der Elektronen hat deutliche Auswirkungen auf die Temperaturverteilung im Material.

Unstimmigkeiten, die nicht erklärt werden können, ergeben sich beim Vergleich der Simulationen a) und b). Weitere Unstimmigkeiten ergeben sich beim Vergleich der Simulationen a) und d). Simulation a) besitzt den kleineren Reflexionsgrad und müsste demnach höhere Temperaturen aufweisen. Der Temperaturverlauf in die Tiefe weist für Simulation d) bei einer Fluenz von  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  jedoch unabhängig von der z-Position wesentlich höhere Temperaturen auf. Der Vergleich der Simulationen f) und g) ergibt ähnliche Ergebnisse wie die Verläufe der Simulationen a) und d). Die Reflexionsgrade der beiden Simulationen sind annähernd gleich, der Temperaturverlauf von  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  in die Tiefe ist in Simulation f) jedoch für jede z-Position größer. Diese Unstimmigkeit ist nur bei  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  gut zu erkennen. In Abbildung 5-25 fällt auf, dass die Kurven mit  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  wesentlich stärker voneinander abweichen als bei  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$  und  $2 \text{ J/cm}^2$ . Die Vermutung liegt nahe, dass die verwendeten Extrapolationen der thermophysikalischen Parameter in der Simulation, aufgrund von zu hohen Energien bzw. zu hohen Gradienten, nicht mehr stetig sind und zu keinen physikalisch sinnvollen Ergebnissen führen. Numerische Fehler können in der Simulation aufgrund der mehrmalig wiederholten Berechnungen mit kleineren Orts- und Zeitschritten ausgeschlossen werden.

## 6 Experimente

### 6.1 Schwellfluenz von Gold

Trifft gepulste Laserstrahlung auf eine Metalloberfläche, so findet eine Wechselwirkung zwischen Material und Laserstrahlung statt, die zu einer fluenzabhängigen Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Metalloberfläche führt. Schon bei sehr kleinen Fluenzen kann sich das Metall verfärben und bei größeren Fluenzen kann Rekristallisation einsetzen. Wird eine noch größere Fluenz eingesetzt, sind auch Phasenänderungen wie Schmelzen oder Verdampfen [30], siehe Kapitel 3-6, möglich.

Die Industrie-Norm ISO 11254 legt Messnormen zur Charakterisierung der Zerstörschwellen von Optiken mit gepulster Laserstrahlung mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich fest [58]. Wird jedoch gepulste Laserstrahlung mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich verwendet, sind noch keine Normen für die Messung der Schwellfluenz definiert, wodurch jeder Anwender die Kriterien zur Bestimmung der Schwellfluenz selbst bestimmen muss. Das wirkt sich negativ auf die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Arbeiten aus. In dieser Arbeit soll die Schwellfluenz die kleinste Fluenz darstellen, bei welcher Materialabtrag durch Laserstrahlung mit dem Lichtmikroskop noch sichtbar ist. Weiterhin soll nur die Schwellfluenz bei der Bestrahlung mit einem einzelnen Laser-Puls auf Gold betrachtet werden.

Um die Schwellfluenzen für das Low- und High-Fluenz Regime zu bestimmen, wird ein Graph nach der Methode des quadrierten Durchmessers nach Liu [59], aufgetragen über den natürlichen Logarithmus der Fluenz erstellt, siehe Abbildung 6-1. Die lineare Regression ergibt einen Strahlradius von  $w_0 = 14,54 \mu\text{m}$ . Die Schwellfluenz im Low-Fluenz Regime beträgt  $H_{\text{th,low}} = (1,22 \pm 0,56) \text{ J/cm}^2$  und für das High-Fluenz Regime  $H_{\text{th,high}} = (3,15 \pm 0,48) \text{ J/cm}^2$ .

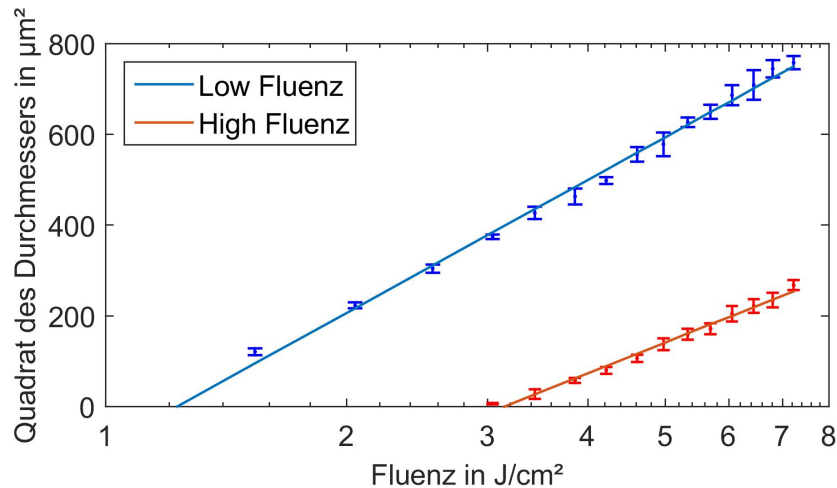


Abbildung 6-1: Gemessener Durchmesserquadrat der Ablationsstrukturen auf Gold nach Einzelpulsbestrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm und einer Pulsdauer von  $\tau_H = 34$  fs. Die Messwerte für das Low- und High-Fluenz Regime werden sehr gut durch die Regressionsfunktion wieder gegeben. Die Strukturen sind in Kapitel 6.3 dargestellt.

In Tabelle 6-1 werden gemessene Schwellfluenzen im Low-Fluenz Regime miteinander verglichen. Hinsichtlich der Wellenlängen und der Pulsdauern ist kein allgemeiner Trend zu erkennen, siehe Abbildung 6-2, da die gemessenen Schwellfluenzen sehr unterschiedlich sind. Der größte Unterschied in der Wellenlänge lag in [52] vor, die Schwellfluenz aus dieser Quelle wurde mit dem Faktor  $R_{\text{Autor}}/R_{800 \text{ nm}}$  multipliziert, um eine angepasste Schwellfluenz zu erhalten, welche die Abhängigkeit des Reflexionsgrades von der Wellenlänge kompensiert.

Die Autoren weisen oft nicht drauf hin, ob die Schwellfluenz für das Low- oder High-Regime bestimmt wurde und in vielen Arbeiten wird die Schwellfluenz für einen Einzelpuls aus Multipuls-Abtragsuntersuchungen extrapoliert. In dieser Arbeit wird angenommen, dass sich die Literaturwerte auf die Schwellfluenz im Low-Fluenz Regime beziehen. Der Einfluss der Inkubation an dieser Stelle ist kritisch zu betrachten. Bis zu einer Pulsdauer  $\tau_{\text{crit}}$  [60] sinkt die Schwellfluenz mit sinkender Pulsdauer, ab  $\tau_{\text{crit}}$  verändert sich die Schwellfluenz kaum noch. Für Gold ist  $\tau_{\text{crit}} \approx 100$  ps [58, 61, 62]. [30] untersuchte die Wellenlängenabhängigkeit der Schwellfluenz von Gold im Bereich von  $\lambda = 600$  nm – 850 nm. Die Schwellfluenz liegt dort zwischen  $H_{\text{th}} = 0,25$  J/cm² und 0,55 J/cm². Das erklärt jedoch nicht die stark unterschiedlichen Schwellfluenzen, welche zwischen  $H_{\text{th}} = 0,25$  J/cm² und 2,8 J/cm² liegen. Demnach können die unterschiedlichen Schwellfluenzen nicht durch die Versuchs-Parameter, Pulsdauer [16] und Wellenlänge, erklärt werden.

Tabelle 6-1: Für Gold ermittelte Schwellfluenzen.

Schwellfluenz in J/cm <sup>2</sup>	Wellenlänge in nm	Pulsdauer in fs	angepasste Schwellfluenz in J/cm <sup>2</sup>	Schichtdicke in nm	Herstellungsverfahren	Messmethode	Quelle
0,115	400	200	0,276	bulk		Streulichtmethode	[52]
0,25	795	50-500	-	bulk	Ionenstrahl-Sputtern; 45° Einfallswinkel, Proben hergestellt: LZH	Liu / Schneidmethode / Streulichtmethode	[58]
0,5	795	50-500	-	bulk	Ionenstrahl-Sputtern; 45° Einfallswinkel, Proben hergestellt: kommerzieller Anbieter	Liu / Schneidmethode / Streulichtmethode	[58]
0,6	1053	600	-	200	Goldspiegel	jeder sichtbare Schaden mit Normarski-Mikroskopie	[61]
0,6	793	40	-	240	gesputtert mit Titanhaftschrift	Liu	[30]
0,7	793	40	-	300	gesputtert ohne Titan Haftschrift	Liu	[30]
1,22 ± 0,56	800	34	-	200	unbeschichteter Goldspiegel	Liu	[63]
1,6	1028	200	-	bulk	mit PLD hergestellt	Liu	[63]
2,3 ± 1,05	793	28	-	900	Elektronenstrahl-Sputtern	Liu	[64]
2,8 ± 1,5	793	28	-	900	Elektronenstrahl-Sputtern	Liu	[64]

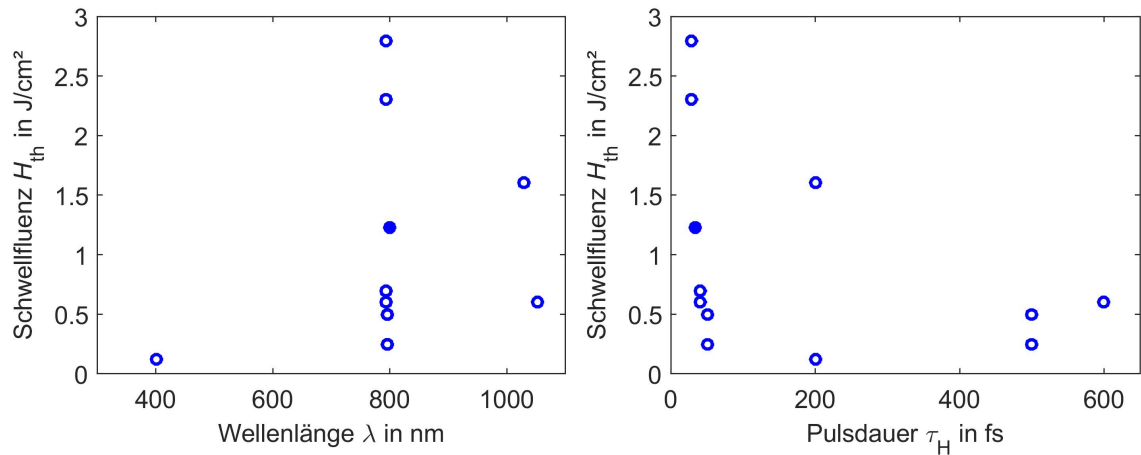


Abbildung 6-2: Schwellfluenzen von Gold aus Tabelle 6-1 in Abhängigkeit von der Wellenlänge (links) und der Pulsdauer (rechts). Die in dieser Arbeit ermittelte Schwellfluenz ist als ausgefüllter Kreis dargestellt.

Aus Tabelle 6-1 geht hervor, dass die niedrigen Schwellfluenzen überwiegend mit anderen Methoden (Streulichtmethode, jeder sichtbare Schaden mit Nomarski-Mikroskopie) als mit der Methode nach Liu ermittelt wurden. Diese Methoden berücksichtigen die Modifikation des Materials, obwohl noch kein Abtrag entstanden ist. Damit erklären sich die kleinen Schwellfluenzen aus ihren Messungen. Dem widerspricht [58], welche drei verschiedene Methoden (siehe Tabelle), die Schwellfluenz zu bestimmen, verglichen hat. Die ermittelten Schwellfluenzen unterscheiden sich lediglich um  $\pm 15\%$ .

Da durch Wärmeakkumulation die Schwellfluenz von der Schichtdicke abhängt, besteht die Frage, ab welcher Schichtdicke die Eigenschaften der Schicht, der vom Bulk-Material entsprechen. Eine Konstanz der Schwellfluenz konnte ab einer Schichtdicke von 700 nm [52] beziehungsweise ab 180 nm [64] festgestellt werden.

Die hohen Schwellfluenzen ( $H_{th} = 2,3 \text{ J/cm}^2$  und  $2,8 \text{ J/cm}^2$ ) werden damit begründet, dass beim Herstellen dicker Schichten ( $d = 900 \text{ nm}$ ), sich deren Oberfläche, durch eine erhöhte Partikulatanzahl mit wachsender Schichtdicke, verändert. Diese Partikulate streuen einen Teil der einfallenden Laserstrahlung, was zu einer Erhöhung der Schwellfluenz führt [64].

Die Schwellfluenzen zweier Goldproben, welche mit verschiedenen Verfahren hergestellt wurden, wurden hinsichtlich ihrer Schichtdicke verglichen [58]. Die Schwellfluenz der ersten Probe bleibt bei großen Schichtdicken konstant. Bei der zweiten Probe steigt die Schwellfluenz zunächst mit steigender Schichtdicke an und sinkt bei höheren Schichtdicken wieder. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Qualität der Schichten. Bei der Untersuchung der Proben stellte sich heraus, dass die Goldschichten der zweiten Goldprobe mit steigender Schichtdicke auch steigende Rauheits-Werte, bis um den Faktor 10, besaßen [58]. Die Herstellung der Schichten besitzt einen großen Einfluss auf dessen optische Eigenschaften [55]. Auch andere Autoren [58] stellen große Unterschiede der Schwellfluenz in der Literatur fest.



Zusammenfassend kann gesagt werden, dass jede Goldschicht eines Herstellungsverfahrens unterschiedliche Eigenschaften bezüglich der Bearbeitung mittels ultrakurz gepulster Laserstrahlung besitzt. Bereits die Änderungen eines Prozess-Parameters im gleichen Beschichtungsverfahren führt zur Veränderung der Schwellfluenz. Unterschiedliche Messverfahren zur Bestimmung der Schwellfluenz ergeben ebenfalls unterschiedliche Schwellfluenzen. Demnach sind für die Schwellfluenz von Gold viele unterschiedliche Werte in der Literatur zu finden, was den Vergleich mit der Simulation schwierig gestaltet.

## 6.2 Messung des transienten Reflexionsgrades

Durch die Bestimmung der Schwellfluenz können drei verschiedene Fluenzregime ausgemacht werden, jedes Regime wird durch eine Fluenz repräsentiert.  $H_{0,1} = 1 \text{ J/cm}^2 = 0,8 \cdot H_{\text{th,low}}$  steht für den Bereich in dem kein Abtrag stattfindet,  $H_{0,2} = 2 \text{ J/cm}^2 = 1,6 \cdot H_{\text{th,low}}$  für den Abtrag im Low-Fluenz Regime und  $H_{0,3} = 7 \text{ J/cm}^2 = 2,2 \cdot H_{\text{th,high}}$  für den Abtrag im High-Fluenz Regime. Diese drei Fluenzen entsprechen den Fluenzen der Pump-Strahlung ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). Mit der Probe-Strahlung ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) wurde die relative Änderung des Reflexionsgrades  $\Delta R/R$  gemäß dem Pump-Probe Aufbau aus Kapitel 4 gemessen, siehe Abbildung 6-3. Der Zeitpunkt  $t = 0 \text{ s}$  wird als der Zeitpunkt der ersten Änderung des Reflexionsgrades definiert. Jeder Messpunkt stellt den Mittelwert aus fünf Messungen dar, welcher zusammen mit seiner Standardabweichung (grauer Bereich um die Mittelwerte) eingetragen wurde. Bei allen verwendeten Fluenzen wurde eine negative relative Änderung des Reflexionsgrades gemessen.

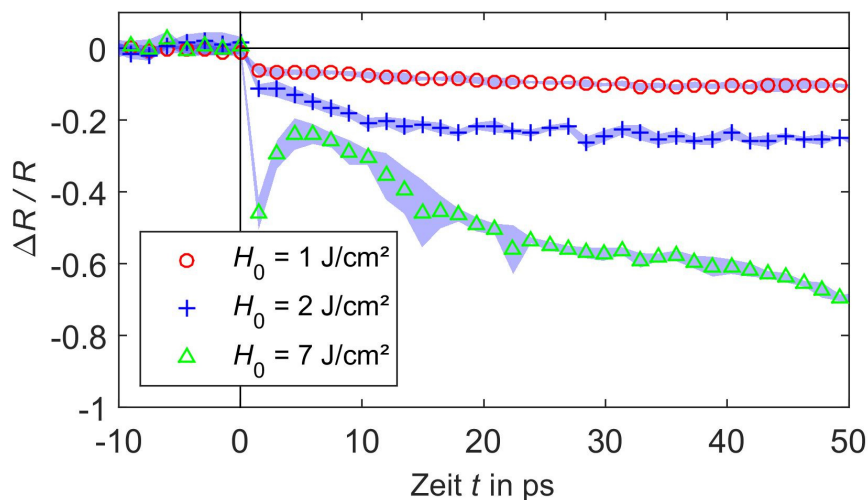


Abbildung 6-3: Relative Änderung des Reflexionsgrades von parallel polarisierter Laser-Strahlung ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) an Gold nach der Anregung mit Pump-Strahlung ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). Mit steigender Fluenz verringert sich der Reflexionsgrad. Die blau-graue Fläche um die Messwerte entspricht der Standardabweichung.

Da die relative Änderung des Reflexionsgrades eine prozentuale Änderung vom Reflexionsgrad vor der Anregung mit der Pump-Strahlung darstellt, werden in den nachfolgenden Betrachtungen die Abweichung vom Ausgangswert in Prozent angegeben.

### **$H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$ - kein Abtrag**

Der Reflexionsgrad fällt innerhalb von 1,5 ps auf  $-6 \%$  und innerhalb der nächsten 48,5 ps auf  $-11 \%$  ab. Die maximale Standartabweichung ist sehr gering und beträgt  $\sigma = 2,1 \%$ . Bei einer Fluenz von  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$  wird kein Abtrag generiert, demnach wird höchstens eine Schmelze gebildet, welche von ihrer Rauheit dem Festkörper sehr ähnlich ist, das bestätigt die Standartabweichung vor der Anregung mit der Pump-Strahlung mit  $\sigma = 1,6 \%$ . Die erhöhte Standartabweichung könnte jedoch auch durch andere Effekte, wie zum Beispiel dem Entstehen einer Elektronengaswolke über der Oberfläche, herrühren.

### **$H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$ - Abtrag im Low-Fluenz Regime**

Der Reflexionsgrad fällt innerhalb der ersten 1,5 ps auf  $-11 \%$ , nach insgesamt 10,5 ps auf  $-21 \%$  und nach 50 ps auf  $-25 \%$  vom ursprünglichen Reflexionsgrad ab. Das heißt zu Beginn fällt der Reflexionsgrad stark ab, sinkt dann weiter bis 10,5 ps und verändert sich bis 50 ps kaum noch. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass das Phononensystem erst nach einer gewissen Zeit seine maximale Phononentemperatur erreicht. Alle Simulation mit der Fluenz  $H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$  erreichen ihre maximale Phononentemperaturen zwischen 9 ps und 15 ps, siehe Abbildung 5-24, das entspricht dem starken Abfall bis 10,5 ps. Liegt zu dieser Zeit die Verdampfungstemperatur vor, verändert sich die Temperatur an der Oberfläche nur noch geringfügig, da zunächst die Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden muss. Das könnte den nur noch schwach fallenden Reflexionsgrad ab 10,5 ps erklären. Die maximale Standartabweichung beträgt  $\sigma = 2,3 \%$ , womit diese nur geringfügig größer ist als die Standartabweichung bei  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$ , und somit ebenfalls auf die Schmelzphase vermuten lässt. Die maximale Standartabweichung vor der Anregung mit der Pump-Strahlung beträgt  $\sigma = 3,1 \%$ , eventuell erfolgt demnach durch die Bildung der Schmelze eine Glättung der Oberfläche. Um eine direkte Schlussfolgerung aus den Standartabweichungen zu ziehen müssten jedoch mehr Messwerte aufgenommen werden, da der Unterschied zwischen  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$  und  $H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$  vor der Anregung zu groß ist und eigentlich klein sein sollte.

### **$H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$ - Abtrag im High-Fluenz Regime**

Der Reflexionsgrad fällt innerhalb der ersten 1,5 ps auf  $-46 \%$  ab, steigt in den nächsten 3 ps auf  $-24 \%$  und erreicht nach 50 ps eine Reflexionsgradveränderung von  $-70 \%$ . Der starke Abfall des Reflexionsgrades bei  $t = 0$  könnte durch das Abtragsregime im High-Fluenz Regime, die critical point phase separation, hervorgerufen werden. Durch die Phasenumwandlung nahe der kritischen Temperatur wird das Material schlagartig herausgeschleudert, sodass die ablatierte Wolke aus Dampf- und Schmelzpartikeln zur erhöhten Absorption und Streuung der Strahlung führt. Die maximale Standartabweichung beträgt

9,4 % und ist somit wesentlich höher als in den anderen Abtragsregimen. Das lässt ebenfalls auf einen sehr dynamischen Prozess der Phasenumwandlung durch Bildung von Dampf und Schmelzpartikeln schließen. Der Vergleich der Simulation mit dem Experiment bei  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  wird an dieser Stelle als sinnlos erachtet, da das Abtragsregime, welches nicht simuliert wurde, den Reflexionsgrad zu stark beeinflusst.

Die verwendete Probe-Strahlung weist eine Wellenlänge von  $\lambda = 515 \text{ nm}$  auf, was der Photonen-Energie von  $E_{\text{photon}} = 2,41 \text{ eV}$  entspricht. Bei dieser Photonenenergie stellte auch [4] einen Abfall des Reflexionsgrads fest, siehe Abbildung 6-4. Begründet wird dies durch die verwendete Photonenenergie der Probe-Strahlung, welche im Bereich des ITT (engl. Interband transition threshold) von Gold  $E_{\text{ITT}} = 2,47 \text{ eV}$  liegt. Der ITT gibt die Schwellenergie, die ein Photon besitzen muss, um ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuregen, an. Demnach kann ein Photon der Probe-Strahlung erst ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband zum Interbandübergang anregen, wenn seine Energie mindestens so groß ist wie der energetische Abstand zwischen Valenzband und freien Zuständen im Leitungsband. Durch die Verbreiterung der Fermiverteilung, welche bei Erhöhung der Temperatur größer wird, werden Elektronen unterhalb der Fermienergie in Zustände angeregt, die mehr Energie aufweisen als die Fermienergie, siehe Abbildung 6-5. In diese frei gewordenen Zustände können Elektronen aus dem Valenzband, mit einer Energie kleiner des ITT, angeregt werden. Da durch die Erwärmung mehr Übergänge ermöglicht werden, sinkt der Reflexionsgrad.

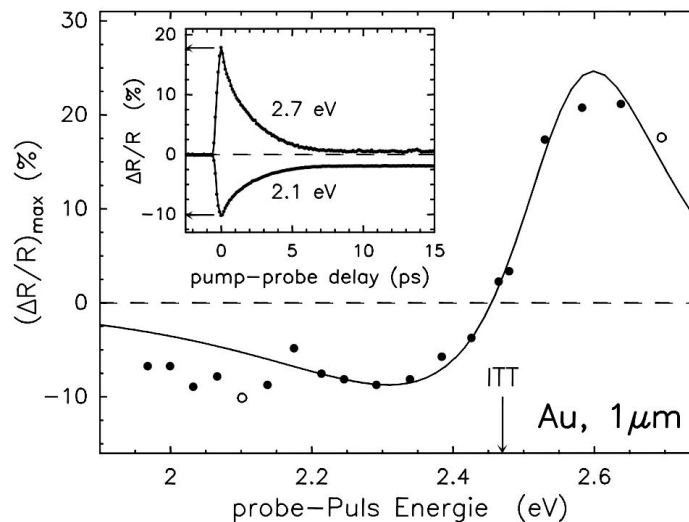


Abbildung 6-4: Maximale relative Änderung des Reflexionsgrades der Probe-Strahlung auf Gold nach der Anregung mit der Pump-Strahlung in Abhängigkeit der Photonenenergie der Probe-Strahlung. (nach [4])

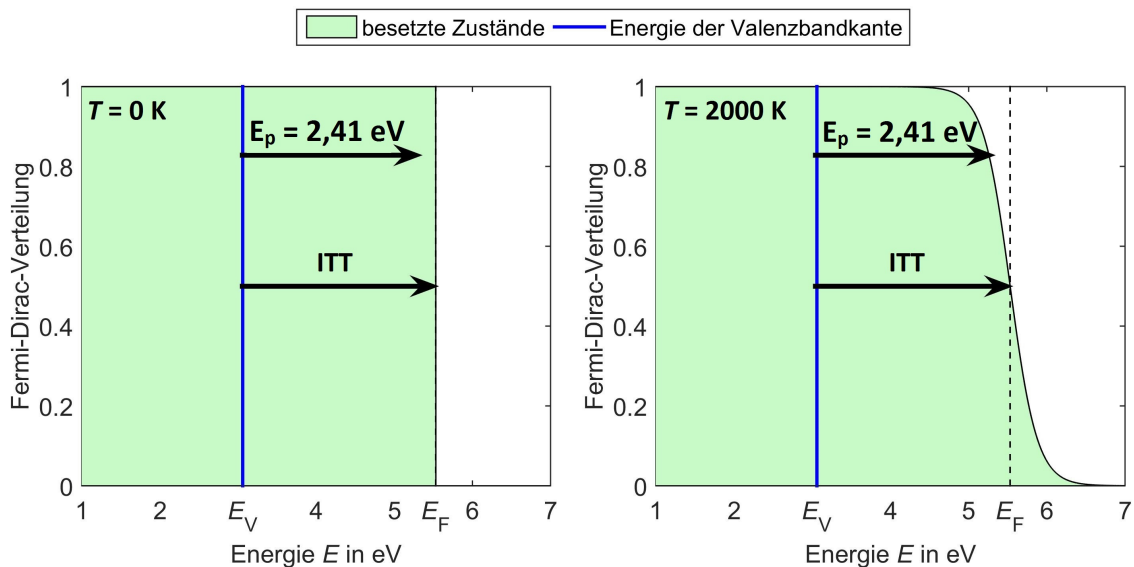


Abbildung 6-5: Fermi-Dirac-Verteilung bei 0 K (links) und bei 2000 K (rechts). Ein Photon mit der Energie  $E_p = 2,41\text{ eV}$ , was einer Wellenlänge von  $\lambda = 515\text{ nm}$  entspricht, kann bei 0 K kein Elektron vom Valenzband anregen, da kein freier Zustand im Leitungsband existiert. Durch die Fermiverbreiterung werden Zustände unterhalb der Fermienergie  $E_F$  frei und Interbandübergänge bei  $\lambda = 515\text{ nm}$  werden möglich.  $E_V$  bezeichnet die Energie der Valenzbandkante.

Andere Pump-Probe Versuche an Gold bei  $E_{\text{photon}} = 2,41\text{ eV}$  und Photonenenergien kleiner des ITT maßen eine positive Änderung des Reflexionsgrades, siehe Abbildung 6-6 links [5]. Hier wurde Gold mit einer Schichtdicke von  $d = 200\text{ nm}$ , in [4] als Bulk und in [5] mit einer Schichtdicke von lediglich  $d = 20\text{ nm}$  untersucht. Die Thermalisierungszeit der Elektronen, siehe Kapitel 3.3, ist entscheidend für die Änderung des Reflexionsgrades durch den Interband-Übergang, siehe Abbildung 6-7 [5]. Die durchgezogene Linie zeigt die Änderung der Elektronendichte direkt nach der Absorption der Laserstrahlung und die gestrichelte Linie nach der Thermalisierung des Elektronensystems. Der gleiche Effekt wurde qualitativ schon in Abbildung 3-2 dargestellt, das entscheidende Merkmal in Abbildung 6-7 ist die quantitativ richtige Darstellung. Die Änderung der Elektronendichte vor der Thermalisierung ist 20fach vergrößert dargestellt, die eigentliche Elektronendichteveränderung wäre ansonsten kaum sichtbar. Nach der Absorption von ultrakurz gepulster Laserstrahlung findet kaum eine Umverteilung der Elektronen statt, somit erfährt monochromatische Strahlung (Probe-Strahlung) kaum eine Veränderung des Reflexionsverhaltens aufgrund der Verbreiterung der Fermiverteilung. Erst nach der Thermalisierung des Elektronensystems ist die Änderung der Elektronendichte um die Fermienergie deutlich sichtbar, siehe Abbildung 6-7, und ändert das Reflexionsverhalten der Probe-Strahlung

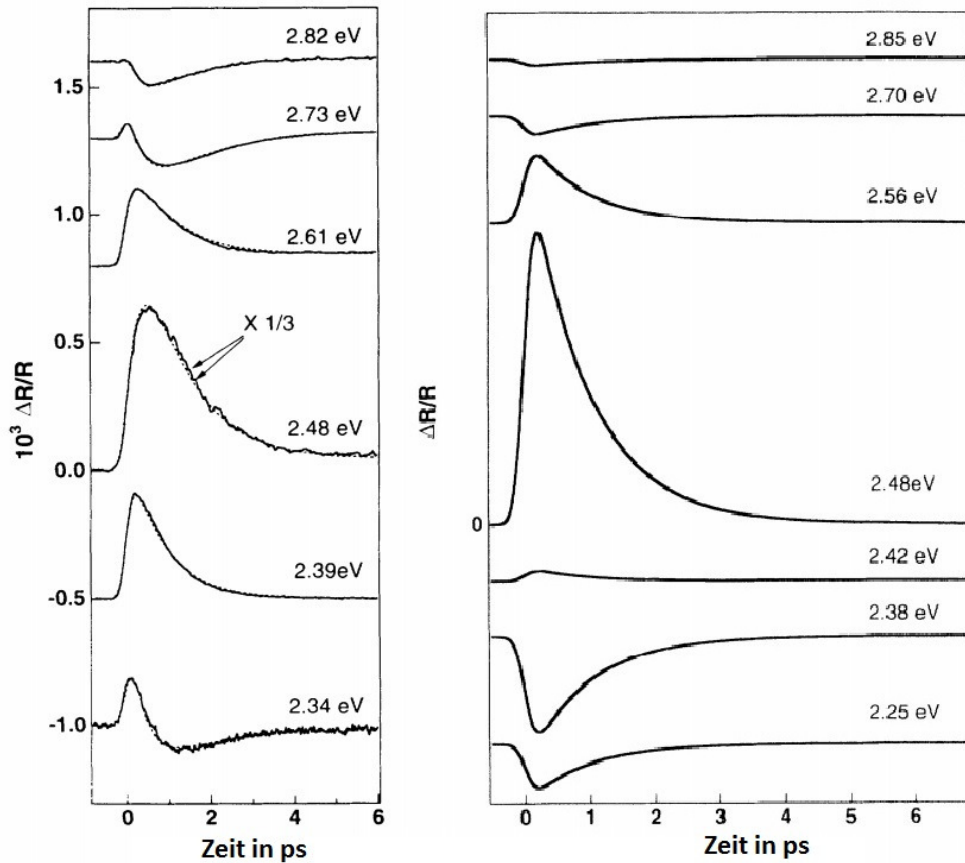


Abbildung 6-6: Links: gemessene relative Änderung des Reflexionsgrades der Probe-Strahlung auf einer  $d = 20$  nm dicken Goldschicht nach der Anregung mit Pump-Strahlung bei verschiedenen Photonenenergien der Probe-Strahlung. Rechts: Berechnete relative Änderung des Reflexionsgrades mit nicht-thermalisierten Elektronen. (nach [5])

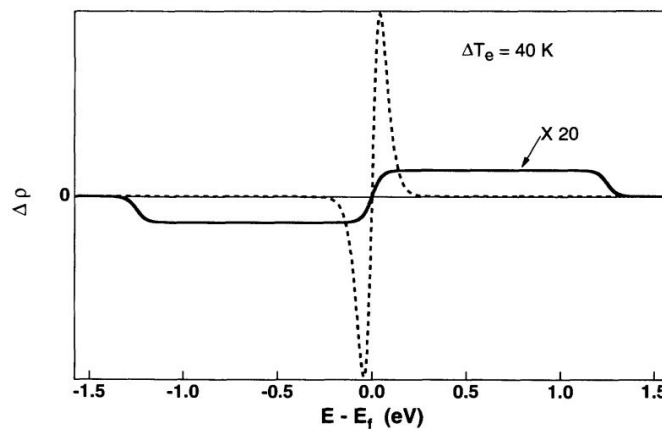


Abbildung 6-7: Änderung der Elektronendichteverteilung  $\Delta\rho$  vor der Thermalisierung (durchgezogene Linie) und nach der Thermalisierung (gestrichelte Linie) des Elektronensystems. Die durchgezogene Linie wurde 20fach vergrößert. (nach [5])

Abbildung 6-6 zeigt rechts die theoretisch berechnete Änderung des Reflexionsgrades ohne thermalisiertes Elektronensystem. Die negative relative Änderung des Reflexionsgrades bei  $E_{\text{photon}} = 2.38$  eV passt gut zu den Ergebnissen dieser Arbeit und der von [4]. Demnach müssten dicke Schichten ( $d \geq 100$  nm) große Thermalisierungszeiten des

Elektronensystems besitzen, was im Widerspruch zu der Aussage aus [5] steht, wonach dünne Schichten wesentlich langsamer thermalisieren als dicke Schichten. Die Thermalisierungszeit hängt ebenfalls von der Fluenz der Pump-Strahlung ab. In [5] wurde eine Pump-Strahl Fluenz von  $H_0 = 3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  verwendet, die niedrigste Fluenz in dieser Arbeit beträgt  $H_0 = 1 \text{ J}/\text{cm}^2$ . Damit liegt die Elektronentemperatur beider Arbeiten in einer anderen Größenordnung. [4] berechnet abhängig von der Elektronentemperatur die relative Änderung des Reflexionsgrades, vergleiche Abbildung 6-8. Bei  $E_{\text{photon}} = 2,41 \text{ eV}$  sinkt die Änderung des relativen Reflexionsgrades bis  $T_e = 1600 \text{ K}$  und wächst darauf bis  $T_e = 4000 \text{ K}$  an. Demnach ist die relative Änderung des Reflexionsgrades für kleine Temperaturen negativ und wird für große Temperaturen positiv. Zum einen steht diese Aussage im Widerspruch zu [5], welche für kleine Temperaturen (Pump-Strahlungs-Fluenz von  $H_0 = 3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) eine positive Änderung des relativen Reflexionsgrades gemessen hat und zum anderen im Widerspruch zu dieser Arbeit, welche bei hohen Fluenzen (Pump-Strahlungs-Fluenz von  $H_0 \geq 1 \text{ J}/\text{cm}^2$ ) eine sinkende Änderung des relativen Reflexionsgrades verzeichnet.

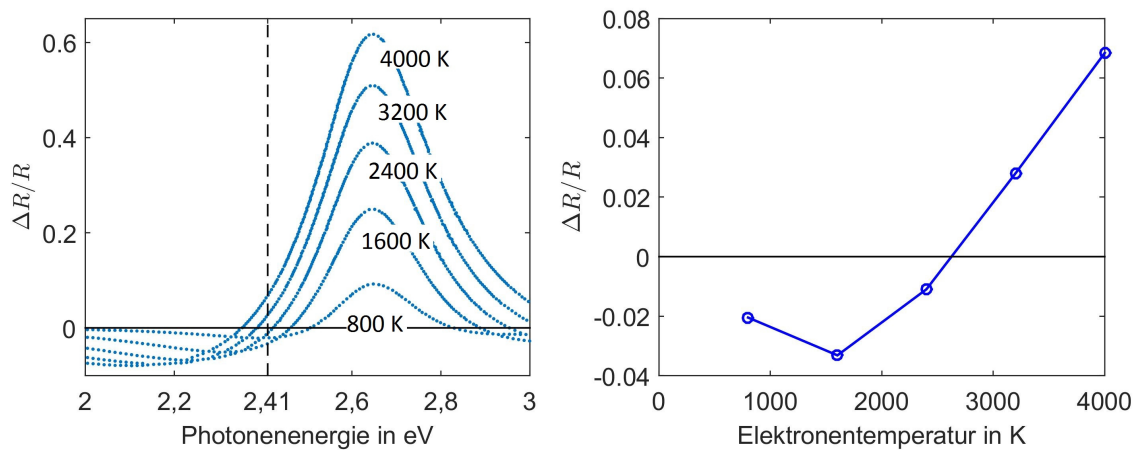


Abbildung 6-8: Links: Berechnete relative Änderung des Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei verschiedenen Elektronentemperaturen. Rechts: Relative Änderung des Reflexionsgrades bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 515 \text{ nm}$  in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. (nach [4])

Die Änderung des relativen Reflexionsgrades bei Gold von Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 515 \text{ nm}$  wird vom ITT bestimmt, vergleiche Abbildung 6-5. Experimentelle Ergebnisse weichen voneinander ab und Simulationen können die Reflexionsgradänderung nicht beschreiben.

## 6.3 Charakterisierung der erzeugten Strukturen

### 6.3.1 Low-Fluenz Regime

Die Messung der Abtragstiefen und des insgesamt abgetragenen Volumens der Strukturen erfolgte mittels Konfokalmikroskopie (Firma Nikon und Confovis). Die Strukturen besitzen über ihre komplette Fläche ungefähr die gleiche Tiefe, siehe Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10. Das Aspektverhältnis der Strukturkanten ist zu groß um mittels Konfokalmikroskopie aufgelöst werden zu können, daher entstehen Artefakte aufgrund von Streuung und Beugung an den Kanten. Die gezeigten Strukturkanten werden demnach bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die durchschnittliche Tiefe beträgt ca.  $z = (89,2 \pm 2,7) \text{ nm}$  und das durchschnittlich abgetragene Volumen  $V = (18,6 \pm 0,4) \mu\text{m}^3$ . Auch die REM-Aufnahme zeigt ebenfalls eine gleichmäßig tiefe Oberfläche der erzeugten Struktur, siehe Abbildung 6-11. Die erzeugte Struktur besitzt einen Durchmesser von  $d = (14,9 \pm 0,2) \mu\text{m}$ . Die laterale Ausdehnung ist damit um über das 150-fache größer als die Strukturtiefe. Damit ist der Temperaturgradient in die Tiefe wesentlich größer als der Laterale.

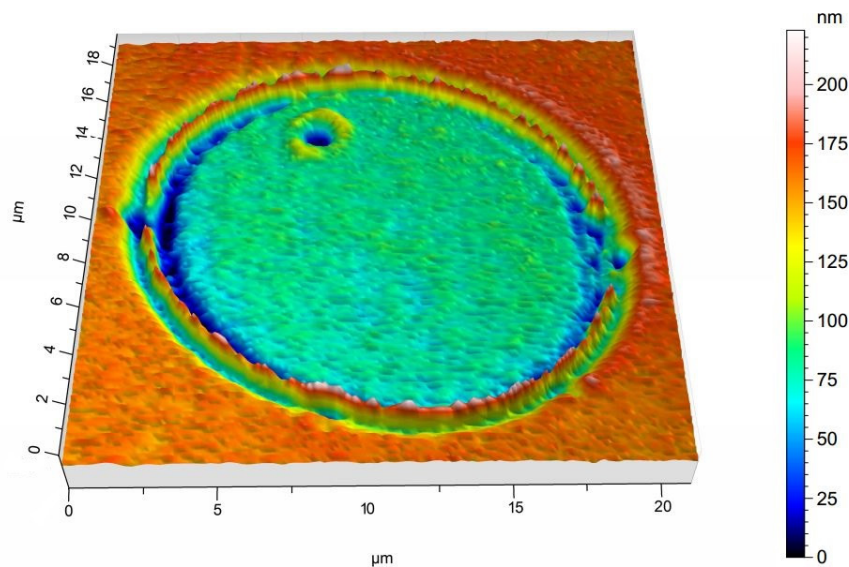


Abbildung 6-9: 3D-Darstellung der mittels Einzelpuls ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau_H = 34 \text{ fs}$ ,  $H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$ ) erzeugten Struktur in Gold. Zu erkennen ist eine gleichmäßige Tiefe der erzeugten Struktur. Das hohe Aspektverhältnis der Ränder konnte durch das Konfokalmikroskop nicht erfasst werden, deswegen entstehen in der Darstellung Artefakte an den Kanten.



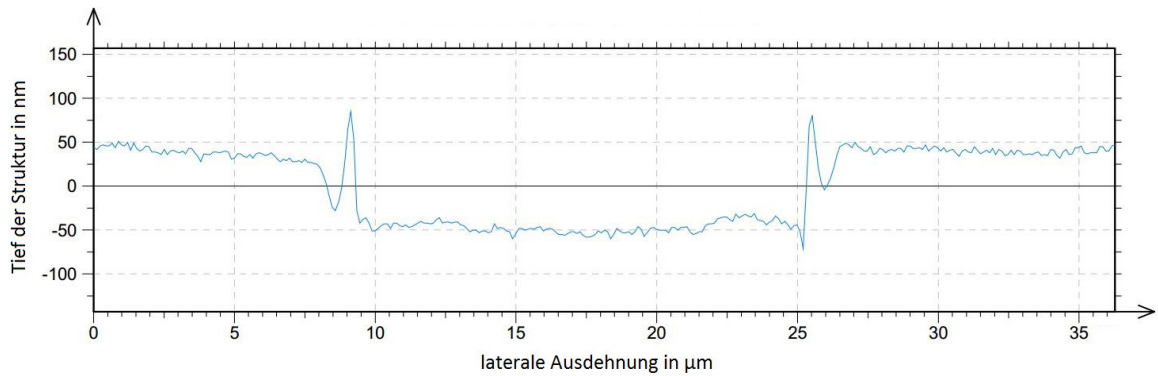


Abbildung 6-10: Tiefenprofil der Struktur im Low-Fluenz Regime. Die durch die Laserstrahlung erzeugte Oberfläche besitzt eine gleichmäßige Tiefe. Die Überschwinger an den beiden Kanten sind Messfehler aus der Konfokalmikroskopie.

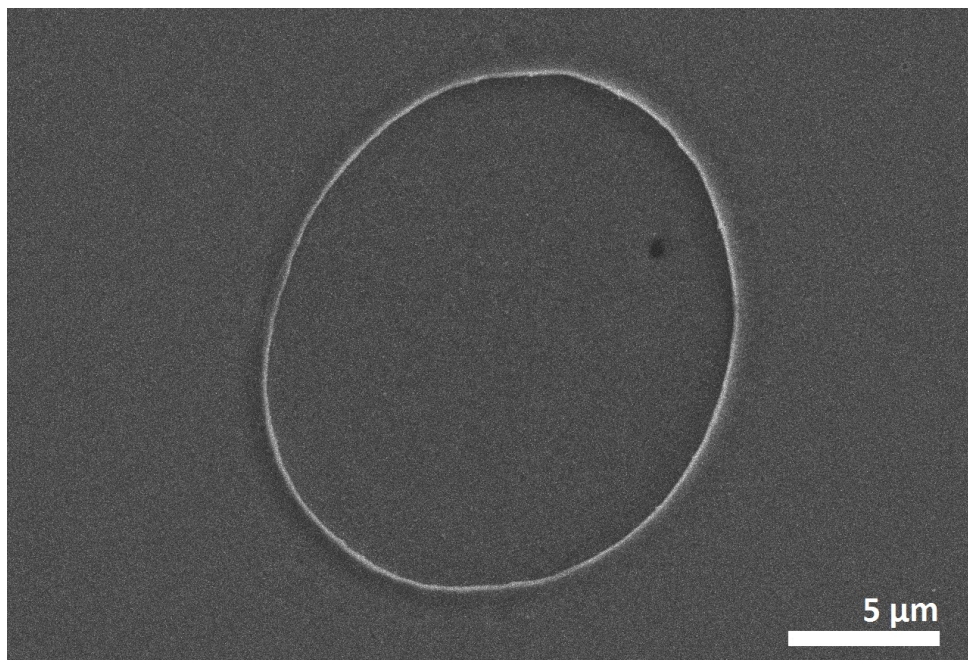


Abbildung 6-11: REM-Mikroskopie: Mittels Einzelpuls ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau_H = 34 \text{ fs}$ ,  $H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$ ) erzeugte Struktur in Gold.

Das Tiefenprofil der erzeugten Struktur verläuft parallel zur Goldoberfläche. Das räumliche Strahlprofil der Pump-Strahlung folgt jedoch einer Gaußverteilung. Eine erhöhte Fluenz führt zu erhöhtem Energieeintrag und einem erhöhten Temperaturgradienten, welcher die Energie weiter ins Material diffundieren lässt. Daher müsste in der Mitte der Struktur ein tieferer Abtrag erfolgen als an den Rändern, vergleiche Abbildung 6-12. Die Abtragstiefe im Low-Fluenz Regime ist unabhängig von der lokalen, als auch von der maximalen Fluenz, was auch Abbildung 6-13 zeigt. Der Sprung der Tiefen bei  $H_0 = 5 \text{ J/cm}^2$  ist vermutlich auf die Berechnung für den Mittelwert durch das Programm zurückzuführen, da bei Auftreten des High-Fluenz Regimes die Linien für die Messungen anders durch das Bild gezogen werden mussten. Die gleichmäßige Tiefe der erzeugten Struktur kann nur über den Ablationsmechanismus erklärt werden.



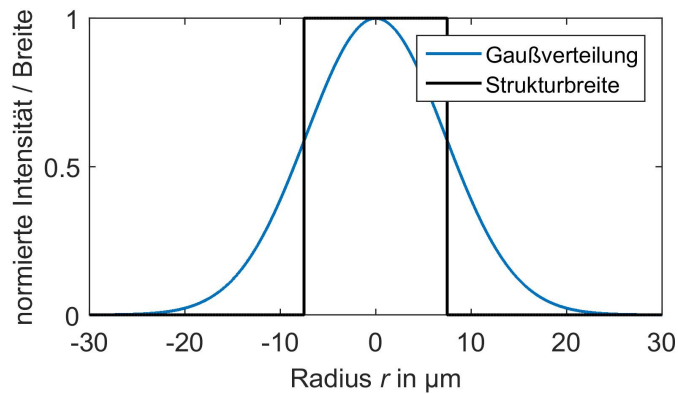


Abbildung 6-12: Räumliche gaußförmige Intensitätsverteilung mit  $w_0 = 14,5 \mu\text{m}$  und Breite der Struktur. Innerhalb der erzeugten Struktur verändert sich die Intensität stark.

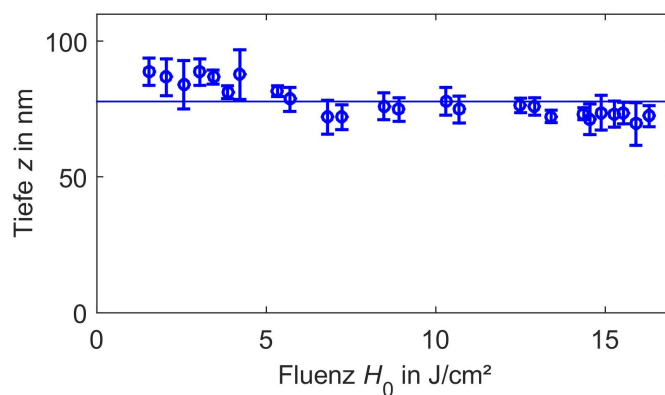


Abbildung 6-13: Tiefe der Ablationsstruktur im Low-Fluenz Regime in Abhängigkeit von der Fluenz der Laserstrahlung. Die Linie entspricht dem Mittelwert aus allen Messwerten. Die Tiefe ist unabhängig von der Fluenz der Laserstrahlung.

Das stufenhafte Tiefenprofil der Struktur lässt vermuten, dass lediglich eine Schwelltemperatur erreicht werden muss, um Abtrag im Low-Fluenz Regime zu generieren.

Die optische Eindringtiefe in Gold bei  $\lambda = 800 \text{ nm}$  beträgt ca.  $\delta = 14 \text{ nm}$ , die Ablationstiefe im Low-Fluenz Regime ca.  $z = 80 \text{ nm}$ . Demnach muss die Energie von der Oberfläche ins Material diffundieren. Erfolgt diese Diffusion langsam, heizt sich die Oberfläche stark auf. Bei der Ablation wird die Energie zusammen mit dem ablatierten Material aus dem Wechselwirkungsbereich entfernt, somit wäre die erreichte Tiefe weniger stark von der Fluenz abhängig. Für die Aufheizung an der Oberfläche sind in der Simulation Modell mit geringen Wärmeleitfähigkeiten und großen Wärmekapazitäten der Elektronen zu bevorzugen.

### 6.3.2 High-Fluenz Regime

Abtragsstrukturen die mit einer Fluenz von  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  erzeugt wurden, sind einer Überlagerung des Low- und High-Fluenz Abtragsregime zu zuordnen. Demnach treten zwei Abtragsstrukturen auf, wobei das Low-Fluenz Regime den äußeren Bereich bildet und das High-Fluenz Regime durch eine zweite, tiefere Abtragsstruktur im Inneren der Abtragsstruktur zu erkennen ist, siehe Abbildung 6-14. Das Low-Fluenz Regime besitzt zum einen wieder eine gleichmäßig tiefe Oberfläche und zum anderen eine Erhöhung am Rand zum High-Fluenz Regime, vergleiche Abbildung 6-14 und 6-15. Die Erhöhung erfolgt durch ein mechanisches Abhebens der Schicht im High-Fluenz Regime, einem Lift-Off, die Erklärung folgt am Ende des Kapitels.

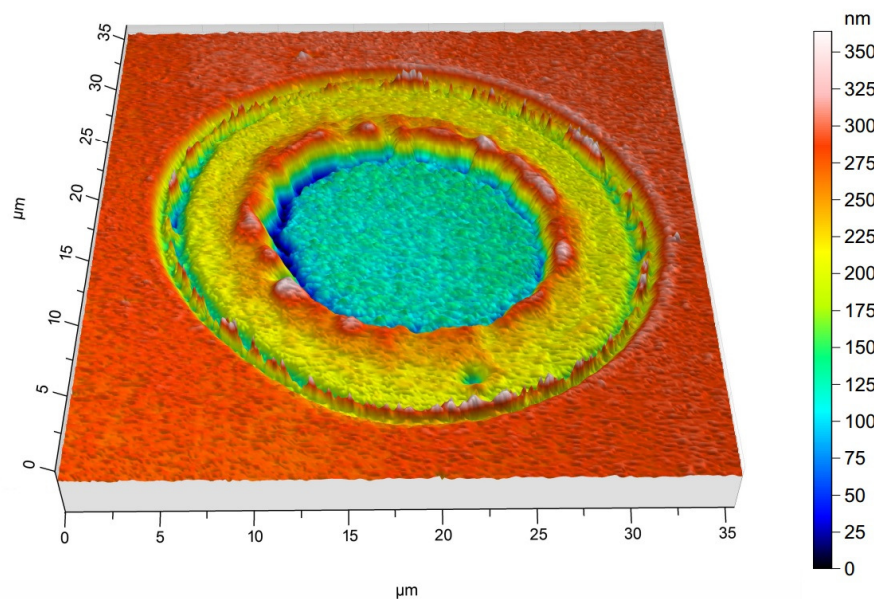


Abbildung 6-14: 3D-Darstellung der mit einer Fluenz von  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$  erzeugten Struktur. Deutlich zu erkennen ist das High-Fluenz Regime durch den tieferen Abtrag in der Mitte. Das hohe Aspektverhältnis der Kante der Goldoberfläche zum Low-Fluenz Regime konnte durch Konfokalmikroskopie nicht erfasst werden, deswegen werden nicht vorhandene Spitzen an der Kante angezeigt (Artefakte).

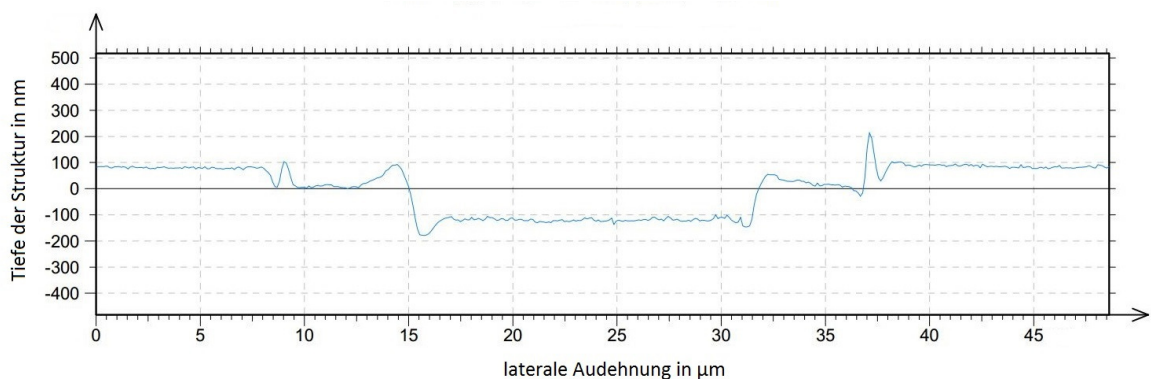


Abbildung 6-15: Tiefenprofil der Struktur im High-Fluenz Regime. Die durch die Laserstrahlung erzeugte Oberfläche besitzt eine gleichmäßige Tiefe. Die Überschwinger an den beiden Kanten sind Messfehler aus der Konfokalmikroskopie.

Da die erzeugte Oberfläche eine stark unterschiedliche Helligkeit zur Goldoberfläche, welche parallel zur abgetragenen Oberfläche im High-Fluenz Regime liegt, aufweist, liegt die Vermutung nahe, dass die Oberfläche im High-Fluenz Regime aus einem anderen Material besteht, vergleiche Abbildung 6-16. Im High-Fluenz Regime ist demnach ein kompletter Abtrag der Goldschicht bis auf das Quarzglassubstrat möglich. Die Höhenmessung ergab eine Dicke der Goldschicht von  $d = (215,8 \pm 7,0)$  nm.

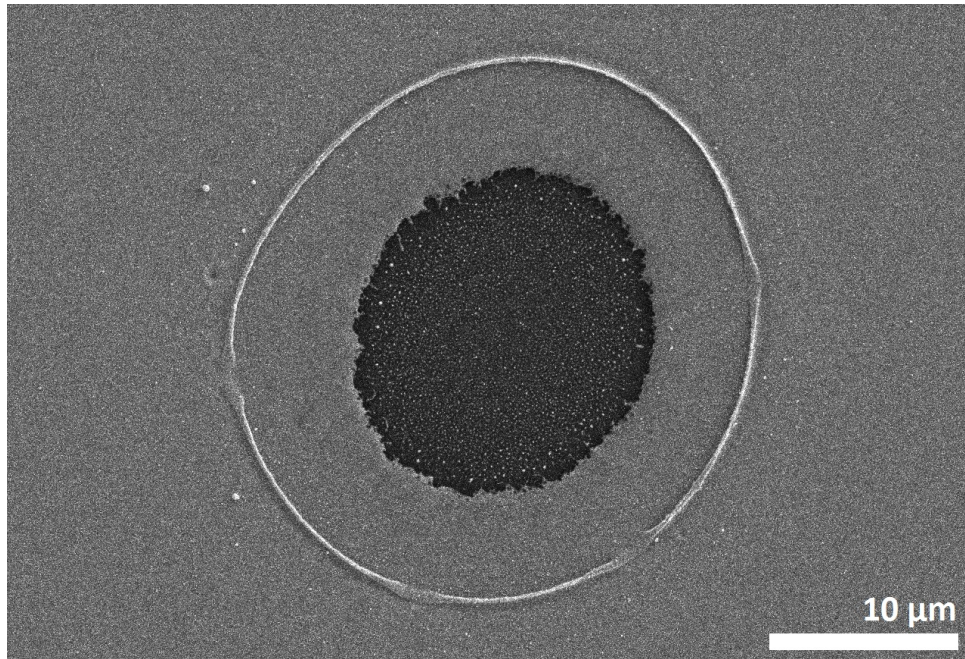


Abbildung 6-16: REM-Mikroskopie: Mittels Einzelpuls ( $\lambda = 800$  nm,  $\tau_H = 34$  fs,  $H_0 = 7$  J/cm<sup>2</sup>) erzeugte Struktur in Gold.

Im High-Fluenz Regime wird der Abtrag durch die critical point phase separation (CPPS) bestimmt, vergleiche Kapitel 3.6. Diese tritt dann auf, wenn das Material die kritische Temperatur überschreitet und die instabile Zone im Phasendiagramm, siehe Kapitel 3.6, erreicht. Die optische Eindringtiefe für Gold bei einer Wellenlänge von 800 nm beträgt ca.  $\delta = 14$  nm. Bei der Anregung des Materials mit Pump-Strahlung vergrößert sich der Absorptionskoeffizient [7, 9, 54], dadurch sinkt die optische Eindringtiefe. Die optische Eindringtiefe ist demnach sehr klein im Vergleich zu den erreichten Abtragstiefen ( $z = 83,5$  nm im Low-Fluenz Regime und mindestens  $z = 215,8$  nm im High-Fluenz Regime). Die erreichte Abtragstiefe ist demnach stark von der Wärmeleitung des Materials abhängig. Der hohe Abtrag im High-Fluenz Regime wird wahrscheinlich durch den hohen mechanischen Rückstoß des ablatierten Materials erzeugt, denn durch die schlagartige Phasenänderung zu gasförmig, bei CPPS, expandiert das Gas sehr schnell und reißt Anteile der Schmelze mit aus dem Wechselwirkungsbereich. Bei dieser Phasenänderung wird festes Gold, welches das High-Fluenz Regime umgibt, vom Quarzsubstrat in Richtung Oberfläche gedrückt, was das laserinduzierte Lift-Off vom Low- zum High-Fluenz Regime verursacht, siehe Abbildung 6-14.

## 7 Vergleich von Simulation und Experiment

### 7.1 Veränderung des Reflexionsgrades

Jede Betrachtung, ob über das Zwei-Temperatur-Modell (TTM) oder über molekulardynamische Simulationen, geht davon aus, dass das Elektronensystem durch die Pump-Strahlung ohne zeitliche Verzögerung angeregt wird. Das Einsetzen der Änderung des Reflexionsgrades folgt instantan der Pump-Strahlung [7, 9, 10, 43]. Demnach muss die Änderung des Reflexionsgrades in den ersten Pikosekunden nach der Anregung eine direkte Folge des angeregten Elektronensystems sein, während das erwärmte Phononensystem erst ab ca.  $t = 1$  ps Auswirkung auf den Reflexionsgrad hat. Da anhand eines direkten Vergleiches der verschiedenen Ansätze im Kapitel 5.3 keine Aussage über die Richtigkeit der Modelle getroffen werden kann, werden in Abbildung 7-1 die gemessenen mit den simulierten relativen Änderungen des Reflexionsgrades nach Einzelpulsbestrahlung verglichen. Die Pump-Strahlung besitzt eine Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm, eine Pulsdauer von  $\tau_H = 34$  fs und variierende Fluenzen ( $H_0 = 1$  J/cm<sup>2</sup>, 2 J/cm<sup>2</sup> und 7 J/cm<sup>2</sup>). Die Probe-Strahlung besitzt die Wellenlänge  $\lambda = 515$  nm, den Einfallswinkel  $\theta = 64,3^\circ$  und eine Pulsdauer von  $\tau_H = 178$  fs im Experiment, in der Simulation ist die Pulsdauer idealisiert unendlich klein. Der Vergleich der Einzelpulsbestrahlung mit einer Fluenz von  $H_0 = 7$  J/cm<sup>2</sup> entfällt, da von Materialabtrag ausgegangen werden kann, welcher den Reflexionsgrad stark beeinflusst und ist nur der Vollständigkeit halber in Abbildung 7-1.

In den Simulationen d) und g) wird die mittlere Stoßzeit der Elektronen direkt über die Elektronentemperatur mit  $\tau_e \sim \sqrt{T_e}$  und auch indirekt durch die Phonontemperatur über den Zusammenhang  $\tau_e \sim n_e^{1/3}$ ,  $n_e \sim \rho$ ,  $\rho = \rho(T_{ph})$  bestimmt. Keine der drei experimentell bestimmten Verläufe der relativen Änderung des Reflexionsgrades kann durch die Simulationen d) und g) wiedergegeben werden. Der Verlauf von Simulation g) stimmt ab ca.  $t = 20$  ps gut mit dem gemessenen Verlauf für die Fluenzen von  $H_0 = 1$  J/cm<sup>2</sup> und 2 J/cm<sup>2</sup> überein. Ab dieser Zeit sind Elektronen- und Phononensystem relaxiert,  $T_e = T_{ph}$ , wodurch allein die Phonontemperatur das Ergebnis bestimmt. Eine schlechte Übereinstimmung der relativen Änderung des Reflexionsgrades ergibt sich jedoch für Zeitpunkte, zu denen die mittlere Stoßzeit der Elektronen hauptsächlich von der Elektronentemperatur bestimmt wird. Die Abhängigkeit der mittleren Stoßzeit der Elektronen von der Elektronentemperatur wird mit dem in den Simulationen d) und g) verwendeten Modell (Gleichung 3.29) vermutlich nicht korrekt beschrieben.

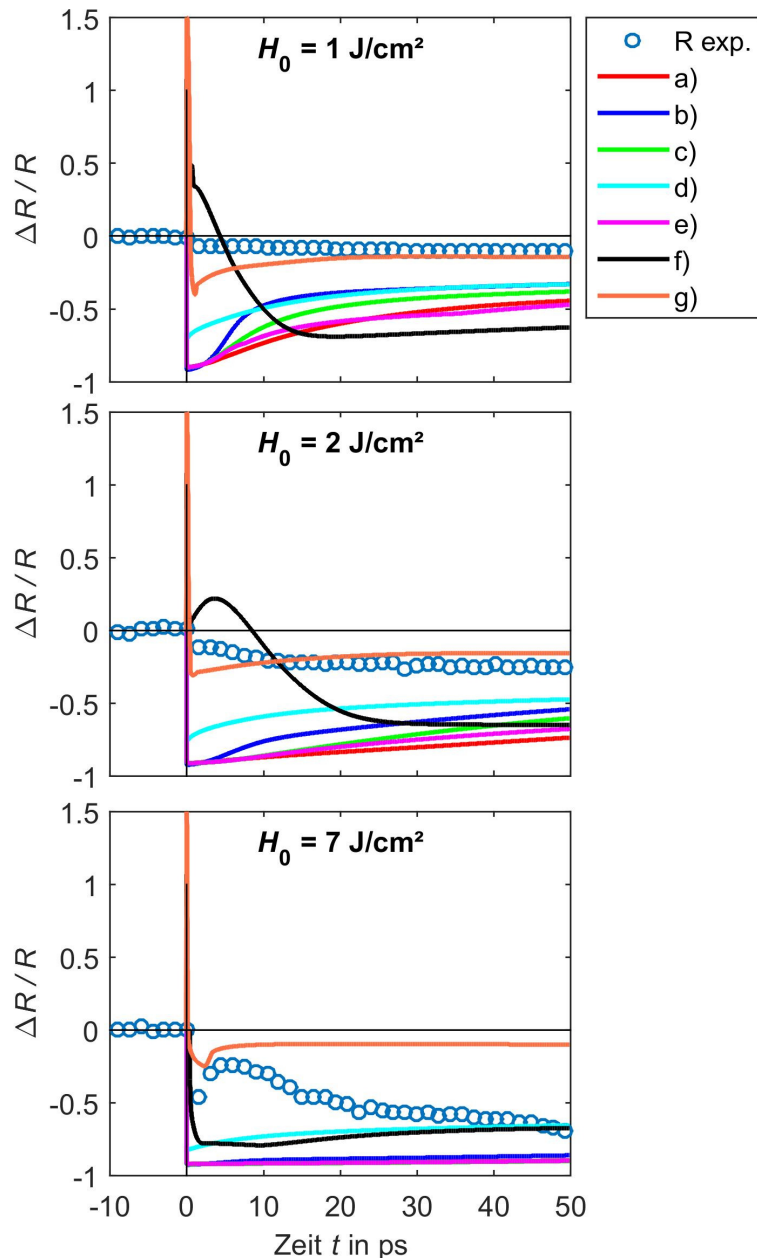


Abbildung 7-1: Simulierte und gemessenen relative Änderung des Reflexionsgrades, bestimmt mit der Probe-Strahlung ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) unter dem Einfallswinkel  $64,3^\circ$  nach Anregung der Goldoberfläche mit Pump-Strahlung ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) bei drei Fluenzen. Keiner der simulierten Verläufe spiegelt den Verlauf der Messwerte wieder. Im untersten Diagramm, bei der Fluenz  $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$ , verlaufen die Simulationen a), c) und e) gleich, deswegen sind Simulationen a) und c) nicht zu sehen.

Die Simulation b) wendet im Vergleich zu Simulation a) eine geringere Wärmekapazität der Elektronen an, wodurch Simulation b) höhere maximale Elektronentemperaturen erreicht und ebenfalls schneller wieder abfällt. Das führt zu einem schnelleren Anstieg der relativen Änderung des Reflexionsgrades von Simulation b) im Gegensatz zu der von Simulation a). Ab ca.  $t = 30 \text{ ps}$  verlaufen beide Kurven für eine Fluenz von  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$  identisch. Daraus lässt sich schließen, dass der simulierte Verlauf der Änderung des Reflexionsgrades am Anfang stark von der Elektronentemperatur beeinflusst wird. Nach der



Thermalisierung des Elektronen- und Phononensystems nach etwa  $t = 20$  ps sind alle Kurven nahezu linear. Bei den experimentellen Kurven mit einer Fluenz von  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$  und  $2 \text{ J/cm}^2$  kann diese Konstanz ab ca.  $t = 20$  ps ebenfalls beobachtet werden. Das alles führt zu dem Schluss, dass entweder das Elektronensystem sehr viel schneller wieder abkühlt als in den Simulationen oder der Reflexionsgrad wesentlich schwächer von der Elektronentemperatur abhängt als angenommen.

Simulationen a), b), c) und e) verwenden für die mittlere Stoßzeit der Elektronen das Modell nach Wang, sowie das Modell nach Vial für die dielektrische Funktion, aber unterscheiden sich im Modell der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen und Simulation b) zusätzlich noch im Modell der Wärmekapazität der Elektronen. Alle vier Kurven verlaufen, aufgrund des gleichen Modells für die mittlere Stoßzeit der Elektronen und der dielektrischen Funktion, ähnlich. Der größte Unterschied ergibt sich in Simulation b), welcher durch eine geringere Wärmekapazität der Elektronen hervorgerufen wird. Der Unterschied der verschiedenen Modelle für die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen weist nur bedingt Änderungen im Verlauf des Reflexionsgrades auf.

Simulationen f) und g) verwenden beide das Modell nach Olbrich für die dielektrische Funktion, Gleichung (3.37) und (3.38). Auch hier spiegelt die Abhängigkeit der dielektrischen Funktion von der Elektronentemperatur nicht die Messwerte wieder, da die relative Änderung des Reflexionsgrades direkt beim Eintreffen des Pulses stark ansteigt, was nicht den Messwerten entspricht. Auch der weitere Verlauf der Kurven ist von Unstetigkeiten geprägt und besitzt keine Übereinstimmung mit den Messwerten.

Alle durgeführten Simulationen konnten den gemessenen Verlauf der relativen Reflexionsgradänderung bei der Wellenlänge  $\lambda = 515 \text{ nm}$  nach der Anregung von Gold mit Pump-Strahlung nicht beschreiben. Die simulierten Kurven besitzen eine zu starke Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. Die zugrundeliegenden Abhängigkeiten in den verwendeten Modellen für die dielektrische Funktion sind offenbar nicht geeignet um Änderungen der optischen Eigenschaften durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung zu simulieren. Die Ursache dafür wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

## 7.2 Diskussion der dielektrischen Funktion

In allen Modellen für die dielektrische Funktion nimmt die mittlere Stoßzeit der Elektronen mit steigender Elektronentemperatur ab. Mikroskopisch betrachtet stoßen Elektronen mit großer Geschwindigkeit öfter zusammen als Elektronen mit geringerer Geschwindigkeit. Eine kleine mittlere Stoßzeit der Elektronen bewirkt eine große Dämpfungskonstante im Drude-Modell, vergleiche Kapitel 3.1. Eine weitere Größe, die sich in der dielektrischen Funktion durch die Pump-Strahlung verändert, ist die Elektronendichte, welche in der Plasmafrequenz enthalten ist und von der Phononentemperatur abhängt. Die Auswirkung

der Elektronen- und Phononentemperatur auf die relative Änderung des Reflexionsgrades ist in Abbildung 7-2 dargestellt. Eine Änderung der mittleren Stoßzeit der Elektronen hat eine große Veränderung im Reflexionsgrad zur Folge. Eine Änderungen der Elektronendichte wirkt sich nur sehr schwach auf den Reflexionsgrad aus.

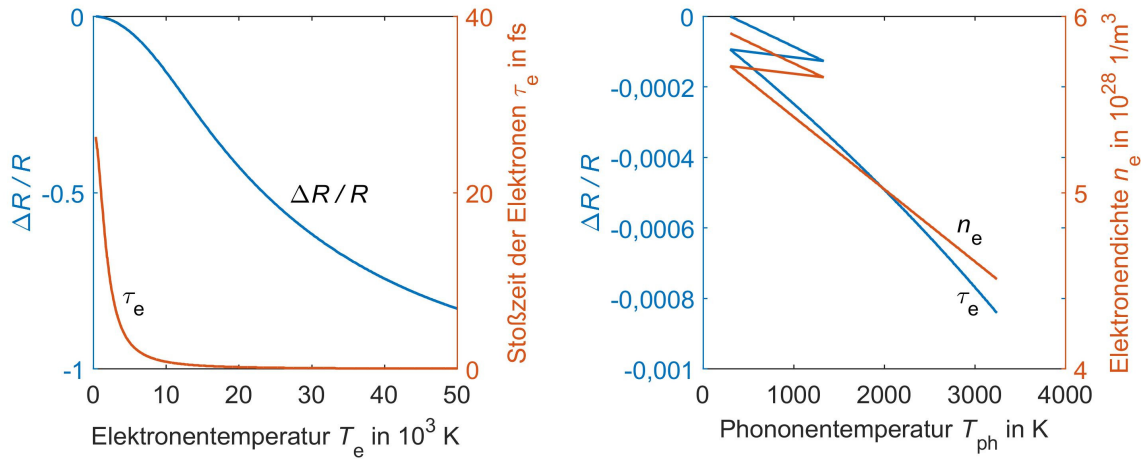


Abbildung 7-2: Links: Relative Änderung des Reflexionsgrades durch den Intraband-Anteil der dielektrischen Funktion über die mittlere Stoßzeit der Elektronen in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur bei  $T_{ph} = 300$  K, Gleichung (3.7). Rechts: Relative Änderung des Reflexionsgrades durch den Intraband-Anteil der dielektrischen Funktion über die Elektronendichte in Abhängigkeit von der Phononentemperatur bei  $T_e = 300$  K, Gleichung (3.7).

Abbildung 7-3 zeigt Prozesse durch die Pump-Strahlung, welche die Elektronendichte im Wechselwirkungsvolumen verändern. Ballistischen Elektronen besitzen eine sehr große kinetische Energie und legen eine charakteristische Weglänge  $\lambda_b$  zurück ( $\lambda_{b,Gold} \approx 100$  nm), ohne mit anderen Elektronen bzw. Phononen zu wechselwirken [4, 32, 33], vergleiche Kapitel 3.3. Dadurch sinkt zum einen die Elektronendichte im Wechselwirkungsvolumen und zum anderen wird die Energie aus dem Wechselwirkungsvolumen schneller abtransportiert. Durch Absorption der Photonen erreichen die Elektronen Energien größer der Austrittsarbeit, wodurch sie aus der Oberfläche des Materials austreten können. Diese thermische Emission der Elektronen führt zu einer Verarmung der Elektronen im Wechselwirkungsbereich [65]. Die angeregten Elektronen im Leitungsband können über Stöße mit Elektronen im Valenzband wechselwirken und diese ins Leitungsband anregen, was zu einer Erhöhung der Elektronendichte führt. Ist die Energie der Photonen der Pump-Strahlung größer als der ITT, kann eine direkte Anregung von Valenzbandelektronen durch Pump-Strahlung ins Leitungsband erfolgen, auch Photoionisation genannt. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte im Leitungsband. Bei der verwendeten Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm findet jedoch keine Photoionisation statt. Die drei Prozesse ballistischer Transport, thermische Emission von Elektronen und Stoßionisation führen zu einer Veränderung der Elektronendichte, jedoch wird keiner der genannten Effekte in den vorgestellten Simulationen berücksichtigt. Auf die Veränderung im Intrabandanteil der dielektrischen Funktion haben diese Prozesse nur wenig Einfluss, der Reflexionsgrad ändert sich nur sehr schwach mit der Elektronendichte, siehe Abbildung 7-2 rechts, dadurch können die Effekte an dieser Stelle vernachlässigt werden.

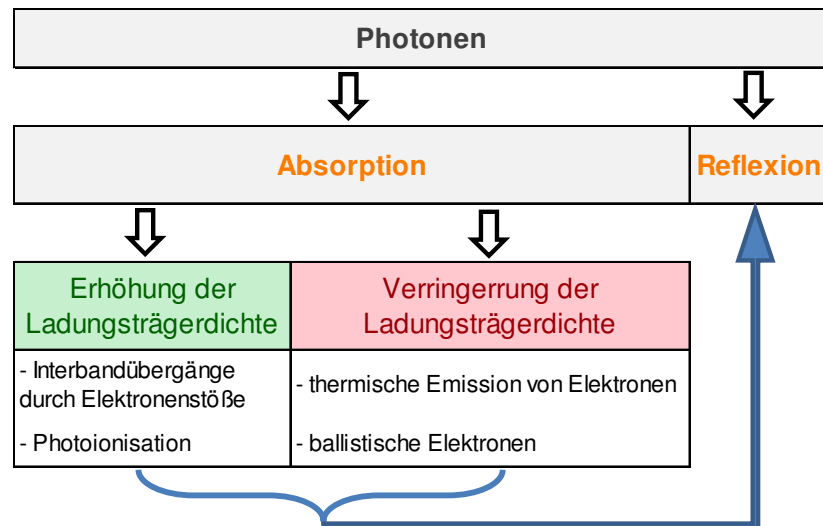


Abbildung 7-3: Auswirkung der Pump-Strahlung auf die Elektronendichte nahe der Oberfläche.

Die Beschreibung der dielektrischen Funktion erfolgt mit dem Lorentz-Drude-Modell, dessen Parameter durch Approximation an experimentelle Daten bei Raumtemperatur bestimmt werden. Bei Veränderung der Temperatur, verändert sich im Modell für die dielektrische Funktion lediglich der Intrabandanteil durch die mittlere Stoßzeit der Elektronen und die Plasmafrequenz, wohingegen der Interbandanteil konstant gehalten wird. Einen wesentlichen Effekt bei der Veränderung des Reflexionsgrades stellt die Verbreiterung der Fermiverteilung bei der Anregung von Valenzbandelektronen ins Leitungsband dar [4]. Der Interbandanteil der dielektrischen Funktion ist jedoch nicht Temperaturabhängig, damit wird die physikalische Ursache für die Änderung des Reflexionsgrades bei Temperaturerhöhung nicht beschrieben.

Dass die Verbreiterung durch die Fermiverteilung wesentlich ist, zeigt auch eine Messung der Änderung des Reflexionsgrades an 20 nm dicken Goldschichten, welche ebenfalls die Umgebungstemperatur von 5 K bis 300 K variierte [66]. Das Ergebnis war, dass die Verbreiterung der Fermiverteilung bereits bei 300 K, einer Pump-Strahlungs-Fluenz von  $H_0 = 40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  und einer Wellenlänge der Probe-Strahlung von  $\lambda = 615 \text{ nm}$  einen messbaren Einfluss auf die relative Änderung des Reflexionsgrades besitzt.

In der Literatur konnte neben dem Einfluss der mittleren Stoßzeit, der Änderung der Elektronendichte, sowie der Fermiverbreiterung kein anderer Effekt für die Änderung des Reflexionsgrades mit Erhöhung der Temperatur gefunden werden. Die Fermiverbreiterung gilt als größter Einfluss für die Änderung des Reflexionsgrades im Bereich des ITT [4]. Durch die Veränderung der Besetzungsdichten der Elektronen durch die Pump-Strahlung erfährt die darauffolgende Probe-Strahlung eine Änderung des Reflexionsgrades, diese unterscheidet sich, besonders im Bereich des ITT, durch Prozessparameter in Experimenten und durch Modelle bei Simulationen, stark. Da die Änderung der Plasmafrequenz nur einen sehr geringen Einfluss auf die Änderung des Reflexionsgrades besitzt, ist die mittlere Stoßzeit der Elektronen der entscheidende Parameter, der den Reflexionsgrad von



der Temperatur abhängig macht. Das wird durch das Drude-Modell nur phänomenologisch beschrieben, die direkte Ursache, die Änderung der besetzten Zustände, wird durch das Drude-Modell nicht wiedergegeben.

Hinzukommen Effekte wie das nicht thermalisierte Elektronensystem, Veränderungen der Ladungsträgerdichte (vergleiche Abbildung 7-3) und Elektronentemperaturen oberhalb der Fermitemperatur, bei denen vom Plasmazustand und nicht vom Festkörperzustand ausgegangen wird, die das Modell der dielektrischen Funktion nicht beschreibt. Damit liefert das angewendete Modell für die dielektrische Funktion innerhalb der Thermalisierungszeit von Elektronen- und Phononensystem keine realitätsbeschreibenden Ergebnisse und die Simulationen können den Verlauf der relativen Änderung des Reflexionsgrades nicht wiedergeben, vergleiche Abbildung 7-1.

### 7.3 Einordnung der Temperaturen aus den Simulationen

Die Simulationen wurden bis jetzt nur qualitativ miteinander verglichen, das soll nun quantitativ erfolgen. Die maximal erreichten Temperaturen der Simulationen aus Kapitel 5.3, siehe Tabelle 7-1, werden dazu mit simulierten Temperaturen aus der Literatur, siehe Tabelle 7-2, verglichen. Die Ergebnisse anderer Autoren wurden jedoch mit einer Wellenlänge der Laserstrahlung erzielt, welche von der in dieser Arbeit verwendeten Wellenlänge abweicht, wodurch ein anderer Reflexionsgrad resultiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde in der Tabelle eine angepasste Fluenz angegeben, welche mit dem Verhältnis  $R_{\text{anderer Autor}}/R_{800 \text{ nm}}$  multipliziert wurde.

Tabelle 7-1: Maximale Elektronen- und Phononentemperaturen aus den Simulationen a) bis g).

	$T_{e, \text{max}}$ in $10^3 \text{ K}$				$T_{ph, \text{max}}$ in $10^3 \text{ K}$		
	1 J/cm <sup>2</sup>	2 J/cm <sup>2</sup>	7 J/cm <sup>2</sup>		1 J/cm <sup>2</sup>	2 J/cm <sup>2</sup>	7 J/cm <sup>2</sup>
a)	41	54	86		10	21	43
b)	68	88	146		6	14	32
c)	41	54	86		7	20	52
d)	54	92	266		8	19	71
e)	41	54	86		8	20	52
f)	46	99	391		3,2	3,3	62
g)	35	59	208		3,2	3,2	13

Tabelle 7-2: Maximal Temperaturen aus Simulationen anderer Autoren. Die angepasste Fluenz entspricht der Fluenz multipliziert mit dem Faktor  $R_{\text{anderer Autor}}/R_{800 \text{ nm}}$ .

Fluenz in J/cm <sup>2</sup>	Wellenlänge in nm	Angepasste Fluenz in J/cm <sup>2</sup>	Pulsdauer in fs	$T_{e, \text{max}}$ in K	$T_{\text{ph, max}}$ in K	Quelle
0,1	560	0,105	100	7600	600	[13]
0,2	600	0,205	100	33.572	4.278	[10]
0,3	248	0,882	500	48.000	>7.000	[42]
1	560	1,05	100	32.000	2.800	[13]

Die Temperaturen aus [13],  $T_{e,[13]} = 32\,000 \text{ K}$  und  $T_{\text{ph},[13]} = 2\,800 \text{ K}$ , gleichen sehr gut den Temperaturen aus Simulation g),  $T_{e,g)} = 35\,000 \text{ K}$  und  $T_{\text{ph},g)} = 3\,200 \text{ K}$ , wobei beide Fluenzen,  $H_{0,[13],\text{an}} = 1,05 \text{ J/cm}^2$  und  $H_{0,g)} = 1 \text{ J/cm}^2$ , nahezu gleich sind. Der Reflexionsgrad in [13] ist konstant, der Reflexionsgrad aus der Simulation g) bleibt ebenfalls nahezu konstant, vergleiche Abbildung 5-21. Da Simulation g) am besten passt, ist eine Konstanz des Reflexionsgrades während der Einkopplung der Laserstrahlung anzunehmen (dielektrische Funktion nach Olbrich, Gleichung (3.37) und (3.38)).

Eine ebenfalls gute Vergleichsmöglichkeit stellt [42] dar, deren angepasste Fluenz  $H_{0,[42],\text{an}} = 0,882 \text{ J/cm}^2$  ähnlich groß ist wie die in den Simulationen verwendete Fluenz von  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$ . Die Phononentemperatur  $T_{\text{ph},[42]} > 7\,000 \text{ K}$  ist den Phononentemperaturen der Simulationen a) und c) - e) sehr ähnlich, wobei die Elektronentemperatur  $T_{e,[42]} = 48\,000 \text{ K}$  am besten zur Simulation d) mit einer Phononentemperatur von  $T_{e,d)} = 54\,000 \text{ K}$  passt. Die in Frage kommenden Simulationen verringern alle ihren Reflexionsgrad während der Laserstrahl einkoppelt, wohingegen [42] einen konstanten Reflexionsgrad von  $R_{[42]} = 0,332$  annimmt. Bei der verwendeten Wellenlänge von  $\lambda_{[42]} = 248 \text{ nm}$  verändert sich der Reflexionsgrad durch Verbreiterung der Fermiverteilung bei Erwärmung kaum noch, der Interbandübergang von Gold wird ohnehin angeregt. Mit einer Fluenz von  $H_{0,[42]} = 0,3 \text{ J/cm}^2$  kommt [42] auf ähnliche Temperaturen wie Simulationen a) und c) - e) mit einer Fluenz von  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$ , welche die Hälfte der Pulsdauer einen ähnlichen Reflexionsgrad besitzen, vergleiche Kapitel 5.3. Damit geht aus dem Vergleich mit [42] hervor, dass das Modell des stark sinkenden Reflexionsgrades zu bevorzugen ist (dielektrische Funktion nach Vial, Gleichung (3.36)).

In Simulation a) wurden die gleichen Modelle für die Wärmekapazität der Elektronen, die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen, die Kopplungskonstante und die dielektrische Funktion wie in [10] verwendet, beide Simulationen unterscheiden sich jedoch im Modell der Phasenumwandlung und in den Parametern Fluenz und Pulsdauer. Trotz stark unterschiedlicher Fluenz zwischen den Simulationen,  $H_{0,[10]} = 0,2 \text{ J/cm}^2$  und  $H_{0,a)} = 1 \text{ J/cm}^2$ , steigt die Elektronentemperatur vergleichsweise gering,  $T_{e,[10]} = 33\,572 \text{ K}$  und  $T_{e,a)} = 41\,000 \text{ K}$ . Dennoch liegt die Elektronentemperatur aus [10] auf der Geraden der Simulation a), welche die Elektronentemperaturen bei  $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$  und  $H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$  verbindet, vergleiche Abbildung 7-4.

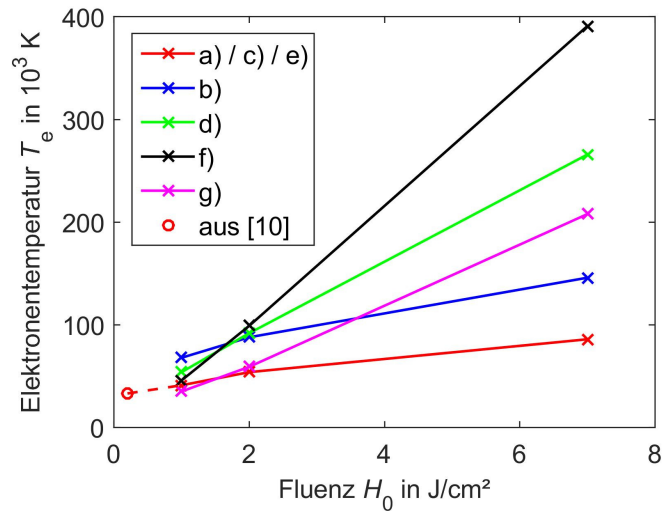


Abbildung 7-4: Maximale Elektronentemperatur in Abhängigkeit von Fluenz und Simulation. Zusätzlich eingezeichnet wurde die Elektronentemperatur aus [10].

Bei Betrachtung der erreichten Photonentemperaturen, Tabelle 7-1, fällt auf, dass diese in den Simulationen a) bis e) bei einer Fluenz von  $H_0 = 1 \text{ J}/\text{cm}^2$  wesentlich über der Verdampfungstemperatur von Gold ( $T_V = 3243 \text{ K}$ ) liegen, was nicht sein kann, da bei dieser Fluenz kein Abtrag auftritt. Simulationen f) und g) überwinden weder bei der Fluenz  $H_0 = 1 \text{ J}/\text{cm}^2$  noch im Low-Fluenz Regime  $H_0 = 2 \text{ J}/\text{cm}^2$  die Verdampfungstemperatur, was wesentlich realistischer ist.

Nach der Ablationstheorie im High-Fluenz Regime, die CPPS, muss die kritische Temperatur überschritten werden, damit der Abtrag in diesem Regime stattfindet. Literaturwerte für die kritische Temperatur von Gold sind in Tabelle 7-3 aufgelistet. Die beiden Extremwerte  $T_{\text{krit}} = 5557 \text{ K}$  und  $9500 \text{ K}$  sind anzuzweifeln, da die dazugehörigen Quellen keine Angabe zum kritischen Druck machen, welcher mit der kritischen Temperatur direkt zusammenhängt. Werden die beiden Extremwerte für die kritische Temperatur vernachlässigt, kommt für die kritische Temperatur der Bereich von  $T_{\text{krit}} = 5557 \text{ K}$  bis  $8500 \text{ K}$  in Frage. Simulationen a) bis e) liegen bereits bei  $H_0 = 1 \text{ J}/\text{cm}^2$  im Bereich der kritischen Temperatur, bei der noch kein Abtrag stattfindet. Simulationen f) und g) überschreiten den Bereich der kritischen Temperatur genau zwischen dem Low- und High-Fluenz Regime, was dem Abtragsmodell im CPPS entspricht. Dieser Vergleich mit der kritischen Temperatur ist lediglich eine Abschätzung, da das Wissen um den Druck und der von ihr erzeugten Dichte beachtet werden müssen.

Tabelle 7-3: Literaturwerte für die kritische Temperatur  $T_{kr}$  und den kritischen Druck  $P_{kr}$  von Gold. (Tabelle nach [67])

$T_{kr}$ in K	$P_{kr}$ in bar	experimentell oder theoretisch	Autor, Jahr
5557	376	theoretisch	Gates et al., 1960
9500		theoretisch	Grosse, 1962
8100	4620	theoretisch	Morris, 1964
8267	6265	theoretisch	Young und Adler, 1971
4820		experimentell	Martynyuk et al., 1974
$7400 \pm 1100$	$5300 \pm 200$	experimentell	Boboridis, 1996

Für den Ablationsprozess durch gepulste Laserstrahlung ist die erreichte Phononentemperatur entscheidend. Diese wird bei Metallen stark vom Reflexionsgrad, der während der Absorption der ultrakurz gepulsten Strahlung vorherrscht, beeinflusst. In dieser Arbeit wurden zwei Modelle für die dielektrische Funktion untersucht. Durch die dielektrische Funktion nach Vial, Gleichung (3.36), fällt der Reflexionsgrad während der Absorption der Laserstrahlung ab, wodurch schlussendlich höhere Phononentemperaturen erreicht werden als mit der dielektrischen Funktion nach Olbrich, Gleichung (3.37) und (3.38). Die zeitaufgelöste Messung der relativen Änderung des Reflexionsgrades, siehe Abbildung 6-3, ergab einen Abfall des Reflexionsgrades innerhalb von 1,5 ps, der jedoch wesentlich schwächer ist als in den Simulation mit der dielektrischen Funktion nach Vial. Durch die Pulsdauer der Probe-Strahlung  $\tau_{H,Probe} = 178$  fs ist die Auflösung der Pump-Strahlung mit einer Pulsdauer von  $\tau_{H,Pump} = 34$  fs allerdings nicht möglich, somit kann keine Aussage über den Zeitbereich während der Absorption des Pulses getroffen werden. Der quantitative Vergleich der Temperaturen aus dieser Arbeit mit anderen Simulationen präferiert je nach Literatur ein anderes Modell für die dielektrische Funktion. Die mit der dielektrischen Funktion nach Vial simulierten Phononentemperaturen erreichen bei Fluenzen, bei denen kein Abtrag stattfindet, Temperaturen weit über der Verdampfungstemperatur, die Realität wird mit diesem Modell schlecht beschrieben. Das gleiche Ergebnis ergab ein Vergleich mit der kritischen Temperatur. Hier ergeben sich durch das Modell der dielektrischen Funktion nach Olbrich wesentlich realistischere Temperaturen.

Simulation g) vereint das Modell der mittleren Stoßzeit der Elektronen nach Dold mit der dielektrischen Funktion nach Olbrich. Das Modell nach Dold erreicht bei gleichen Elektronentemperaturen geringere mittlere Stoßzeiten der Elektronen, die das Modell der dielektrischen Funktion beeinflussen. Simulation g) liefert den besten Verlauf der relativen Änderung des Reflexionsgrades beim Vergleich mit dem Experiment, vergleiche Abbildung 7-1 und die realistischste Phononentemperatur hinsichtlich Schwellfluenz des Low- und High-Fluenz Regimes, Verdampfungstemperatur und kritische Temperatur. Im nicht thermalisierten Zustand ist der Verlauf der dielektrischen Funktion nach Olbrich jedoch auch sehr unrealistisch, vergleiche Abbildung 7-1, der Reflexionsgrad steigt und fällt in sehr kurzer Zeit enorm stark.

Der Vergleich von Experiment mit der Simulation ergibt zwei Feststellungen: Zum einen verändert sich der Reflexionsgrad während der Absorption von ultrakurz gepulster Laserstrahlung gering. Das könnte an der Thermalisierungszeit des Elektronensystems liegen, vergleiche Kapitel 6.2. Zum anderen besitzt die mittlere Stoßzeit der Elektronen eine zu große Gewichtung in der dielektrischen Funktion, dadurch ergeben sich Extremwerte durch hohe Elektronentemperaturen, die die Realität schlecht beschreiben.

Den größten Schwachpunkt beim Vergleich zwischen Simulation und Experiment stellt die Schwellfluenz dar. Bei der Schwellfluenz im Low-Fluenz Regime von Gold ergeben sich stark unterschiedliche Werte in der Literatur. Die eigene gemessene Schwellfluenz beträgt  $H_{\text{th,low}} = 1,23 \text{ J/cm}^2$  ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). Die drei verwendeten Fluenzen in der Simulation beziehen sich auf diese real gemessene Schwellfluenz. Eine Fluenz soll unterhalb der Schwellfluenz liegen ( $H_0 = 1 \text{ J/cm}^2$ ), eine leicht drüber ( $H_0 = 2 \text{ J/cm}^2$ ) und eine im High-Fluenz Regime ( $H_0 = 7 \text{ J/cm}^2$ ). Die kleinste bzw. größte in der Literatur für Gold gefundene Schwellfluenz beträgt  $H_{\text{th}} = 0,25 \text{ J/cm}^2$  ( $\lambda = 795 \text{ nm}$ ) bzw.  $H_{\text{th}} = 2,8 \text{ J/cm}^2$  ( $\lambda = 793 \text{ nm}$ ). Mit diesen Schwellfluenzen würden sich stark abweichende Ergebnisse in den gleichen Regimen ergeben. Das bedeutet, dass solange die experimentell bestimmten Schwellfluenzen so stark unterschiedlich sind, die Simulation nicht mit diesen verglichen werden und somit kein Modell und keine Simulation einer anderen bevorzugt werden kann.

## 8 Zusammenfassung

Zur Interpretation der experimentell mittels Pump-Probe-Messtechnik bestimmten zeitaufgelösten relativen Änderungen des Reflexionsgrades wurden numerische Simulationen in COMSOL Multiphysics auf der Basis gekoppelter Differentialgleichungen des Zwei-Temperatur Modells (TTM), welches die Wärmeleitung von Elektronen und Phononen getrennt betrachtet, durchgeführt. Für die in den Gleichungen des TTM enthaltenen thermophysikalischen Parameter, wie der Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des Elektronensystems, sowie der darin enthaltenen mittleren Stoßzeit der Elektronen, wurden verschiedene theoretische Modelle, miteinander verglichen. Dazu wurde die Absorption der Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm und einer Pulsdauer von  $\tau_H = 34$  fs in Gold und die anschließende Wärmeausbreitung simuliert.

Die Simulationen mit verschiedenen Modellen für die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen bewirken zum Teil nur schwache Änderungen im Temperaturverlauf der Phononen bei den Fluenzen  $H_0 = 1$  J/cm<sup>2</sup> und 2 J/cm<sup>2</sup>. Bei der Fluenz  $H_0 = 7$  J/cm<sup>2</sup> weichen die Temperaturen wesentlich stärker voneinander ab, was durch die Extrapolation der thermophysikalischen Größen bei hohen Temperaturen erklärt werden kann. Eine Vergrößerung der Wärmekapazität der Elektronen führte zu verringerten Elektronentemperaturen im Wechselwirkungsvolumen. Dadurch diffundiert weniger Energie über das Elektronensystem ins Material und das Elektronensystem gibt im Wechselwirkungsvolumen langfristig mehr Energie an das Phononensystem ab. Durch eine erhöhte Wärmekapazität der Elektronen ergeben sich demnach langfristig (nach ca.  $t = 10$  ps) erhöhte Phononentemperaturen im Wechselwirkungsvolumen.

Weiterhin wurden zwei Modelle zur Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion basierend auf dem Lorentz-Drude Modell untersucht, welches den Reflexionsgrad und damit die absorbierte Energie, und den Absorptionskoeffizienten und damit die optische Eindringtiefe bestimmt. Die Veränderung der optischen Eindringtiefe korreliert stark mit der maximal Elektronentemperatur an der Oberfläche, da durch eine geringe optische Eindringtiefe die Laserstrahlung nahe der Oberfläche absorbiert wird und die Elektronentemperatur in diesem Bereich stark ansteigt. Da die Wärmeleitung im Elektronensystem wesentlich weiter reicht als die optische Eindringtiefe, spielt die optische Eindringtiefe ab ca.  $t = 10$  ps eine untergeordnete Rolle. Die dielektrische Funktion auf der Basis des Lorentz-Drude Modells besteht aus einem Intra- und einem Interbandanteil. Der Intra-bandanteil stellt das Drude-Modell dar, in welchem die Temperaturabhängigkeit über die Plasmafrequenz und die mittlere Stoßzeit der Elektronen erfolgt. Der Interbandanteil wurde als konstant betrachtet. Die mit diesem Modell durchgeführten Simulationen können nicht die experimentell ermittelten Ergebnisse der relativen Änderung des Reflexionsgrades widerspiegeln, da in den Modellen die Elektronentemperatur eine zu große Wichtung be-

kommt. Die Hauptursache für die Reflexionsgradänderung bei einer Wellenlänge im Bereich des ITT ist die Verbreiterung der Fermiverteilung. Diese besagt, dass durch eine Temperaturveränderung auch eine Änderung der besetzten Elektronen-Zustände erfolgt, wodurch sich die Übergangswahrscheinlichkeiten des Interbandüberganges in Abhängigkeit von der Wellenlänge verändert. Da diese nicht in der dielektrischen Funktion berücksichtigt wird, kann die verwendete Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion nur einen ersten einfachen Ansatz darstellen.

Ein quantitativer Vergleich der Temperaturen aus der Simulation erfolgte mit anderen Autoren, über die Verdampfungstemperatur, über die Schwellfluenz im Low- und High-Fluenz Regime und der Theorie der critical point phase separation, nach welcher die kritische Temperatur im High-Fluenz Regime überschritten werden muss. Alle Simulationen mit der dielektrischen Funktion nach Vial erreichen durchweg viel zu hohe Phonontemperaturen. In diesem Modell der dielektrischen Funktion sinkt der Reflexionsgrad während der direkten Wechselwirkung des Pulses von ca.  $R = 0,97$  auf  $R < 0,3$ , wodurch wesentlich mehr Energie absorbiert wird und zu hohe Temperaturen erreicht werden. Die dielektrische Funktion nach Olbrich verändert den Reflexionsgrad während der direkten Wechselwirkung des Pump-Pulses nur wenig und erreicht Phonontemperaturen, die wesentlich besser mit den genannten Vergleichskriterien übereinstimmen. Der quantitative Vergleich ergibt, dass sich der Reflexionsgrad während der Absorption von ultrakurz gepulster Laserstrahlung nur minimal verändert.

Den größten Schwachpunkt dieses Vergleiches stellen die unterschiedlichen Schwellfluenzen für Gold aus der Literatur dar. Diese liegen zwischen  $H_{th} = 0,25 \text{ J/cm}^2$  und  $2,8 \text{ J/cm}^2$  bei Pulsdauern im Femtosekundenbereich und einer Wellenlänge von ungefähr  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Mit diesen Schwellfluenzen würden sich stark abweichende Ergebnisse in den gleichen Regimen ergeben. Das bedeutet, dass solange die experimentell bestimmten Schwellfluenzen so stark unterschiedlich sind, die Simulation nicht mit diesen verglichen werden und somit kein Modell und keine Simulation einer anderen bevorzugt werden kann.

Mittels ultrakurz gepulster Laserstrahlung wurden Strukturen in Gold erzeugt. Die Abtragstiefe der Strukturen im Low-Fluenz Regime weißt keine Abhängigkeit von der Fluenz auf. Da in den durchgeführten Simulation lediglich die Wärmeleitung berechnet wurde und keine Dynamik des Abtragsprozesses enthalten ist, kann das invariante Verhalten der Abtragstiefe in Bezug auf die eingebrachte Energie nach Überschreiten der Schwellfluenz nicht erklärt werden.

Die Messung der relativen Änderung des Reflexionsgrades ergab keine messbaren Phasenwechsel von Gold während der untersuchten Zeitdauer von  $t = 50 \text{ ps}$ . Die größeren Schwankungen der relativen Änderung des Reflexionsgrades um den Mittelwert im Low- und High-Fluenz Regime weißt im Gegensatz zu Fluenzen unterhalb der Schwellfluenz auf einen Abtragsprozess hin.

## Ausblick

Zur besseren Vergleichbarkeit des Modells der dielektrischen Funktion, sollten die Simulationen bei konstantem Reflexionsgrad und konstanter optischer Eindringtiefe durchgeführt werden. Dadurch erfolgt die Temperaturentwicklung im Material bei beiden Simulationen gleich und die Abweichungen der dielektrischen Funktionen können direkt miteinander verglichen werden.

Die Simulationen sollten um ein Modell der ballistischen Elektronen erweitert werden. Als einfacher Ansatz kann hierzu ein Offset zur optischen Eindringtiefe addiert werden. Dadurch verringern sich die maximalen Temperaturen in den Simulationen.

Die Frage, ob sich der Reflexionsgrad während der Absorption der Laserstrahlung ändert, konnte nicht experimentell ermittelt werden. Dazu müssen zwei Maßnahmen getroffen werden. Zum einen muss die Pulsdauer der Probe-Strahlung mit einem Kompressor komprimiert werden, sodass die Probe-Strahlung vor der Reflexion an der Probenoberfläche im Idealfall eine bandbreitenlimitierte Pulsdauer besitzt. Zum anderen muss die Kalibrierung des Nullpunktes von Pump- und Probe-Strahlung unabhängig von der Änderung des Reflexionsgrades erfolgen. Das kann beispielsweise über eine Kreuzkorrelationsmessung von Pump- und Probestrahlung erfolgen.

Zur Optimierung der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion sollte die relative Änderung des Reflexionsgrades in einem großen Wellenlängenbereich ( $\lambda = 300 \text{ nm}$  bis  $1000 \text{ nm}$ ) bei kleinen Fluenzen bis hin zur Schwellfluenz gemessen werden. Die Änderung des Reflexionsgrades im Bereich des ITT erfolgt hauptsächlich über die Verbreiterung der Fermiverteilung. Mit steigender Fluenz der Laserstrahlung sollte die Änderung des Reflexionsgrades im Bereich des ITT einen größeren Wellenlängenbereich betreffen. Dadurch kann einer Fluenz eine Bandbreite zugeordnet werden, in welcher die Änderung des Reflexionsgrades durch die Fermiverteilung bestimmt wird. Da sich der Reflexionsgrad im gesamten Spektrum verändert, muss ein Bezugspunkt für die relative Änderung des Reflexionsgrades gefunden werden, der nicht von der Verbreiterung der Fermiverteilung bei kleinen Fluenzen betroffen ist, zum Beispiel bei  $\lambda = 1000 \text{ nm}$ . Ausgehend von diesem Nullpunkt kann bei einer relativen Änderung des Reflexionsgrades um 10 % vom maximalen Werte der Beginn der Bandbreite deklariert werden. Durch eine Approximation der Fermiverteilung an die Bandbreite kann einer Fluenz eine Temperatur zugeordnet werden, da der einzige Fit-Parameter die Temperatur ist. Das ist nur unter der Annahme möglich, dass die relative Änderung des Reflexionsgrades durch andere Effekte als der der Verbreiterung durch die Fermiverteilung vernachlässigt werden kann. Diese Betrachtung geht von einem thermalisierten Elektronensystem aus, daher sollte die Untersuchung an Bulk erfolgen, wo sich das Elektronensystem schneller thermalisiert.





## 9 Literatur

1. M. Krause, *Wo Menschen und Teilchen aufeinanderstoßen: Begegnungen am CERN: Begegnungen am CERN* (Wiley-VCH, Weinheim, 2013)
2. P. Drude, Ann. Phys. **306**, 566 (1900)
3. A. Smekal, *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., 1933)
4. S.-S. Wellershoff, *Untersuchungen zur Energierelaxationsdynamik in Metallen nach Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen* (Dissertation, Berlin, 2000)
5. C.-K. Sun, F. Vallée, L.H. Acioli, E.P. Ippen, J.G. Fujimoto, Phys. Rev. B **50**, 15337 (1994)
6. H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2007)
7. S. Rapp, M. Kaiser, M. Schmidt, H.P. Huber, Optics express **24**, 17572 (2016)
8. D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, Applied Surface Science **154-155**, 1 (2000)
9. J. Winter, S. Rapp, M. Schmidt, H.P. Huber, Applied Surface Science
10. Y. Ren, J.K. Chen, Y. Zhang, J. Huang, Appl. Phys. Lett. **98**, 191105 (2011)
11. L. Jiang, H.-L. Tsai, J. Heat Transfer **127**, 1167 (2005)
12. S. Amoruso, N.N. Nedyalkov, X. Wang, G. Ausanio, R. Bruzzese, P.A. Atanasov, Thin Solid Films **550**, 190 (2014)
13. J.K. Chen, D.Y. Tzou, J.E. Beraun, International Journal of Heat and Mass Transfer **49**, 307 (2006)
14. Z. Lin, L.V. Zhigilei, V. Celli, Phys. Rev. B **77** (2008)
15. X.Y. Wang, D.M. Riffe, Y.-S. Lee, M.C. Downer, Phys. Rev. B **50**, 8016 (1994)
16. M. Olbrich, E. Punzel, P. Lickschat, S. Weißmantel, A. Horn, Physics Procedia **83**, 93 (2016)
17. M. Schmid, S. Zehnder, P. Schwaller, B. Neuenschwander, M. Held, U. Hunziker, J. Zürcher, ALT Proceedings **1** (2012)

18. P.B. Johnson, R.W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972)
19. K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S.J.P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, D.J. Norris, ACS photonics **2**, 326 (2015)
20. S. Babar, J.H. Weaver, Appl. Opt. **54**, 477 (2015)
21. R.L. Olmon, B. Slovick, T.W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G.D. Boreman, M.B. Raschke, Phys. Rev. B **86** (2012)
22. W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, Journal of Physical and Chemical Reference Data **38**, 1013 (2009)
23. H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, J. Opt. Soc. Am. **65**, 742 (1975)
24. J.D. Jackson, *Classical electrodynamics* (Wiley India, New Delhi, 2011)
25. H. Softic, *Kopplung von Molekülen mit Oberflächenplasmonen in Metallfilmen* (Diplomarbeit, Gratz, 2009)
26. A.D. Rakić, A.B. Djurišić, J.M. Elazar, M.L. Majewski, Appl. Opt. **37**, 5271 (1998)
27. F.L. Pedrotti, *Optik für Ingenieure* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2008)
28. A. Vial, A.-S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi, M.L. de La Chapelle, Phys. Rev. B **71** (2005)
29. M. Olbrich, E. Punzel, R. Roesch, R. Oetting, B. Muhsin, H. Hoppe, A. Horn, Appl. Phys. A **122**, 648 (2016)
30. B. Schöps, *Untersuchung des Abtrags dünner Metallschichten mit ultrakurzen Laserpulsen* (Dissertation, Bochum, 2014)
31. W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom, J. Bokor, Phys. Rev. B **46**, 13592 (1992)
32. S. D. Brorson, *Femtosecond Thermomodulation Measurements of Transport and Relaxation in Metals and Superconductors* (Cambridge, Massachusetts, 1990)
33. Suarez, Bron, Juhasz, Phys. Rev. Lett. **75**, 4536 (1995)
34. L. Jiang, H.-L. Tsai, International Journal of Heat and Mass Transfer **50**, 3461 (2007)

35. C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, München [u.a.], 2006)
36. B.C. Rethfeld, *Mikroskopische Prozesse bei der Wechselwirkung von Festkörpern mit Laserpulsen im Subpikosekundenbereich* (Dissertation, 2000)
37. K. Eidmann, J. Meyer-ter-Vehn, T. Schlegel, S. Hüller, Phys. Rev. E **62**, 1202 (2000)
38. C. A. Dold, *Picosecond laser processing of diamond cutting edges* (VDI-Verlag, Dissertation, Düsseldorf)
39. M. Brückner, J.H. Schäfer, C. Schiffer, J. Uhlenbusch, J. Appl. Phys. **70**, 1642 (1991)
40. C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley, Journal of Physical and Chemical Reference Data **1**, 279 (1972)
41. S.I. Anisimov, B. Rethfeld, in , ed. by V.I. Konov, M.N. Libenson (SPIE, 1997), p. 192
42. J.K. Chen, J.E. Beraun, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **5**, 168 (2003)
43. C.-K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E.P. Ippen, J.G. Fujimoto, Phys. Rev. B **48**, 12365 (1993)
44. J. Sotrop, A. Kersch, M. Domke, G. Heise, H.P. Huber, Appl. Phys. A **113**, 397 (2013)
45. U. Groß, *Phase Change Heat Transfer* (Freiberg, 2013)
46. J. Cheng, C.-s. Liu, S. Shang, D. Liu, W. Perrie, G. Dearden, K. Watkins, Optics & Laser Technology **46**, 88 (2013)
47. M.E. Povarnitsyn, K.V. Khishchenko, P.R. Levashov, Applied Surface Science **255**, 5120 (2009)
48. S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B.N. Chichkov, B. Wellegehausen, H. Welling, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2716 (1997)
49. I. Mingareev, *Ultrafast dynamics of melting and ablation at large laser intensities* (Cuvillier, Göttingen, 2009)
50. A. Miotello, R. Kelly, Appl. Phys. A **69**, S67-S73 (1999)
51. C. Cheng, X. Xu, Phys. Rev. B **72** (2005)
52. S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Gädde, E. Matthias, Appl. Phys. A **69**, S99-S107 (1999)
53. M. Kandyla, T. Shih, E. Mazur, Phys. Rev. B **75**, 214107 (2007)

54. T. Pflug, *Untersuchungen zur ultraschnellen Ellipsometrie von Laserprozessen*  
(Masterarbeit, HS Mittweida, 2017)
55. D. Meschede, *Optik, Licht und Laser* (Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009)
56. H. Petritsch, *FEM-Simulationen mit COMSOL Multiphysics im Anwendungsbereich der Technischen Akustik* (Diplomarbeit, Graz, 2011)
57. J.L. Rose, *Ultrasonic waves in solid media* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2004)
58. R. Bödefeld, *Alternative laseroptische Bauelemente für ultrakurze Pulse*  
(Dissertation, 2002)
59. J.M. Liu, Opt. Lett. **7**, 196 (1982)
60. Corkum, Brunel, Sherman, Srinivasan-Rao, Physical review letters **61**, 2886 (1988)
61. B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry, J. Opt. Soc. Am. B **13**, 459 (1996)
62. E. Welsch, K.R. Mann, M. Reichling, K. Ettrich, in , ed. by H.E. Bennett, L.L. Chase, A.H. Guenther, B.E. Newnam, M.J. Soileau (SPIE, 1993), p. 366
63. E. Punzel, *Ablationsverhalten dünner Platin und Goldschichten auf einem Siliziumsubstrat* (Bachelorarbeit, HS Mittweida, 2016)
64. J. Krüger, D. Dufft, R. Koter, A. Hertwig, Applied Surface Science **253**, 7815 (2007)
65. N.A. Inogamov, Y.V. Petrov, J. Exp. Theor. Phys. **110**, 446 (2010)
66. T. Juhasz, H.E. Elsayed-Ali, X.H. Hu, W.E. Bron, Phys. Rev. B **45**, 13819 (1992)
67. K. Boboridis, *Bestimmung der kritischen Daten von Gold* (Diplomarbeit, 1996)

---

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 27.04.2017

Matthias Frank